

Elektriske egenskaper og hydratiseringsprosesser i bulk, romladningslag og korngrensekjerne; en studie av $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

Kristine Bakkemo Kostøl



Masteroppgave i Materialkjemi

Materialer, Energi og Nanoteknologi (MENA)

UNIVERSITETET I OSLO
KJEMISK INSTITUTT

Juni 2010

Forord

Denne avhandlingen representerer en del av arbeidet utført i løpet av mastergradsstudiet *Materialer, Energi og Nanoteknologi*, retning materialkjemi, ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo. Arbeidet er utført ved Senter for Materialvitenskap og Nanoteknologi (SMN) i perioden august 2008 til juni 2010.

Spesielt ønsker jeg å takke mine tre veiledere professor Truls E. Norby, Reidar Haugsrud og Anna Magrasó i Solà for all hjelp og støtte gjennom arbeidet og for interessante og gode samtaler underveis. Videre ønsker jeg å takke Christian Kjølseth og Harald Fjeld for verdifulle diskusjoner i sammenheng med tolkning av eksperimentelle resultater. En stor takk rettes også til Ragnhild Hancke, Therese Stokkan og Anders Werner Bredvei Skilbred for god hjelp under skriveprosessen, samt alle andre ved gruppen for faststoffelektrokjemi ved Universitetet i Oslo for et lærerikt og godt miljø.

For givende innspill og diskusjoner, konkurranseinstinkt og god stemning på kontoret vil jeg takke "my partner in crime", Einar Vøllestad. Takk også til kaffetrakteren som gjorde venting på lange likevekter noe mindre frustrerende.

Sist, men ikke minst vil jeg takke min familie for oppmuntring gjennom studiet samt min samboer, Halvard Haug, for godt humør, pc-hjelp og uvurderlige avstressende skuldermassasjer.

Universitetet i Oslo, juni 2010

Kristine Bakkemo Kostøl

Sammendrag

Tidligere studier har vist at Y-dopet BaZrO_3 er en lovende protonleder som kombinerer høy bulkledningsevne med termodynamisk stabilitet, men der svært resistive korngrenser reduserer den totale ledningsevnen. Verken transportmekanismen til protoner på tvers av korngrenser eller årsaken til den høye korngrensemodstanden er per i dag fullstendig forstått. Nærmere undersøkelser er derfor nødvendig for å finne mulige løsninger for økt ledningsevne i Y:BaZrO_3 .

Hittil upubliserte resultater indikerer at delvis substitusjon av Zr med Pr kan øke den spesifikke korngrenseledningsevnen. I denne oppgaven ble det derfor valgt å studere elektrolyttmaterialet $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Prøvene ble syntetisert ved en forbrenningsmetode med EDTA som kompleksdanner, og sammensetning og mikrostruktur ble undersøkt ved XRD, SEM og EDS. Defektkjemi og ledningsevne ble videre studert ved hjelp av AC-impedansmålinger som funksjon av temperatur, p_{O_2} og $p_{\text{H}_2\text{O}}$. Målingene viste at materialets totalledningsevne domineres av protoner og oksygenvakanser i temperaturintervallet 300–600 °C under fuktige betingelser, mens ledningsevnen ved høyere temperaturer får et bidrag fra elektronhull. Ved 1000 °C og høye p_{O_2} er hulleledningsevnen fullstendig dominerende. Under tørre, reduserende betingelser kompenseres akseptordopanten av oksygenvakanser som hydratiseres ved økende $p_{\text{H}_2\text{O}}$.

Totalledningsevnenes temperaturavhengighet i fuktig atmosfære ble tilpasset den forenklete defektmodellen beskrevet over og gav en hydratiseringsentalpi og -entropi på henholdsvis -130 ± 49 kJ/mol og -91 ± 25 J/mol K. Videre ble mobilitetsentalpien for protoner, basert på bulkledningsevnen i fuktig argon for temperaturintervallet 300–500 °C, bestemt til 48 ± 1 kJ/mol.

For å kunne studere de elektriske egenskapene til korngrensene, ble det foretatt impedansveip i temperaturintervallet 300–600 °C, blant annet som funksjon av tid. Slike transiente impedansmålinger gjør det mulig å avdekke eventuelle kinetiske og/eller termodynamiske forskjeller mellom bulk- og korngrenseområdene under bytte av gassatmosfære rundt prøven. Fra materialets p_{O_2} -avhengighet ble det funnet at korngrensene i $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ trolig har en høyere konsentrasjon av elektronhull enn bulkmaterialet. Årsaken til dette antas å være en akkumulering av praseodym i romladningslagene. Videre anses det som sannsynlig at elektronhullenes mobilitet øker i korngrensene relativt til protonmobiliteten på grunn av en høyere sannsynlighet for tunnelering over korngrensene.

Basert på bulk- og korngrenseledningsevnenes observerte tids- og p_{H_2O} -avhengigheter under byttet fra tørre til fuktige betingelser, har en modell for hydratiseringsprosessen av bulk, romladningslag og korngrensekjerne, blitt foreslått. I modellen antas hydratisering å gi en midlertidig reduksjon i Schottkybarrierehøyden, som dermed tillater en forbigående konsentrasjonsøkning av ladningsbærere i romladningslagene. Videre er forholdet mellom bulk- og korngrenseledningsevnen funnet å øke fra tørre til fuktige atmosfærer, hvilket betyr at Schottkybarrierehøyden er større under fuktige betingelser.

Den spesifikke korngrenseledningsevnen til $BaPr_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ ble ikke funnet å være merkbart høyere enn rapporterte litteraturdata for Y-dopet $BaZrO_3$. Det kan dermed fastslås at substituering av Zr med Pr trolig ikke påvirker den spesifikke korngrenseledningsevnen.

Innholdsfortegnelse

FORORD	III
SAMMENDRAG	V
INNHALDSFORTEGNELSE	VII
1. INNLEDNING	1
1.1. Motivasjon og bakgrunn	1
1.2. Protonledende oksider	1
1.3. Mål og metoder	3
2. TEORI	5
2.1. Defektkjemi	5
2.1.1. Kröger -Vink notasjon	5
2.1.2. Defektreaksjoner og likevekt	6
2.1.3. Doping	7
2.1.4. Hydrogen i oksider	8
2.2. Defekter i $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	9
2.2.1. Konsentrasjon av defekter som funksjon av $p(\text{O}_2)$	9
2.2.2. Konsentrasjon av defekter som funksjon av $p(\text{H}_2\text{O})$	10
2.3. Transport av ladningsbærere	12
2.3.1. Tunnelering	13
2.3.2. Effekt av isotopbytte	14
2.4. Impedansspektroskopi	15
2.4.1. Vekselstrøm og impedans	16
2.4.2. Passive kretselementer	17
2.4.3. Generelt om impedansmålinger	19
2.4.4. Mursteinsmodellen	21
2.5. Romladningsteori	22
3. LITTERATUR	27
3.1. Høytemperatur protonledere med perovskittliknende struktur	27
3.2. Hydratisering av perovskitter	27
3.3. Y-dopet BaZrO_3	29
3.3.1. Struktur	29

3.3.2.	Stabilitet.....	30
3.3.3.	Ledningsevne	31
3.4.	Akseptordopet BaPrO ₃	43
4.	EKSPERIMENTELT	47
4.1.	Valg av syntesemetode	47
4.2.	Prøvepreparering av BaPr _{0.2} Zr _{0.7} Y _{0.1} O _{3-δ}	48
4.2.1.	Sintring.....	49
4.2.2.	Elektroder	50
4.3.	Karakterisering	50
4.3.1.	XRD – Røntgendiffraksjon	50
4.3.2.	SEM – Skanningelektronmikroskop	52
4.4.	Apparatur	54
4.4.1.	Målecelle.....	54
4.4.2.	Gassblander	55
4.5.	Ledningsevнемålinger	58
4.6.	Feilkilder og usikkerhet	59
5.	RESULTATER	61
5.1.	Karakterisering	61
5.1.1.	Effekt av kalsineringsstemperatur.....	63
5.2.	Elektrisk karakterisering av BaPr _{0.2} Zr _{0.7} Y _{0.1} O _{3-δ}	65
5.2.1.	Tolkning av impedansspektra	65
5.2.2.	Ledningsevne som funksjon av temperatur	68
5.2.3.	Ledningsevne som funksjon av p(O ₂) og p(H ₂ O).....	70
5.2.4.	Isotopeffekt ved isoterme målinger	79
6.	DISKUSJON.....	81
6.1.	Karakterisering	81
6.2.	Defekter i BaPr _{0.2} Zr _{0.7} Y _{0.1} O _{3-δ}	83
6.3.	Kurvetilpasning av totalledningsevnen.....	86
6.4.	Transport og kinetikk i bulk og korngrenser	91
6.5.	Framtidig arbeid.....	99
7.	KONKLUSJON	101

REFERANSER	103
APPENDIKS 1.....	109
APPENDIKS 2.....	113

1. Innledning

1.1. Motivasjon og bakgrunn

Det har de siste årene vært en økende diskusjon rundt verdens klimaendringer og hvorvidt disse endringene er menneskeskapte. I 2007 lanserte FNs klimapanel, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), en rapport mange mener gjør slutt på diskusjonen. Observasjoner av økte globale gjennomsnittstemperaturer, omfattende smelting av snø og is, samt et økende havnivå gjør oppvarmingen av klimasystemet til et utvetydig faktum [1]. I rapporten fastslås det også, med over 90 % sannsynlighet, at økningen i den globale gjennomsnittstemperaturen de siste 50 årene stort sett skyldes økte utslipp av menneskeskapte klimagasser. Årsaken til disse utslippene skriver seg primært fra det store forbruket av fossile energikilder [1]. På bakgrunn av dette er det ønskelig å finne en mer effektiv utnyttelse av energiresursene, muliggjøre en renere energiproduksjon og på sikt fullstendig å erstatte fossilt brensel med fornybare energikilder.

Brenselceller har potensial til å redusere miljøkonsekvensene ved bruk av fossile energiresurser. De fungerer i prinsippet som et batteri, der den kjemiske energien bundet i brenselet konverteres direkte til elektrisitet uten å ta veien om termisk energi, og dette gjør teknologien mye mer effektiv enn dagens forbrenningsmotorer [2]. Dersom hydrogen fra fornybar energi eller fra reformert fossilt brensel med CO₂-fangst benyttes, vil også en fullstendig utslippsfri elektrisitetsproduksjon være mulig.

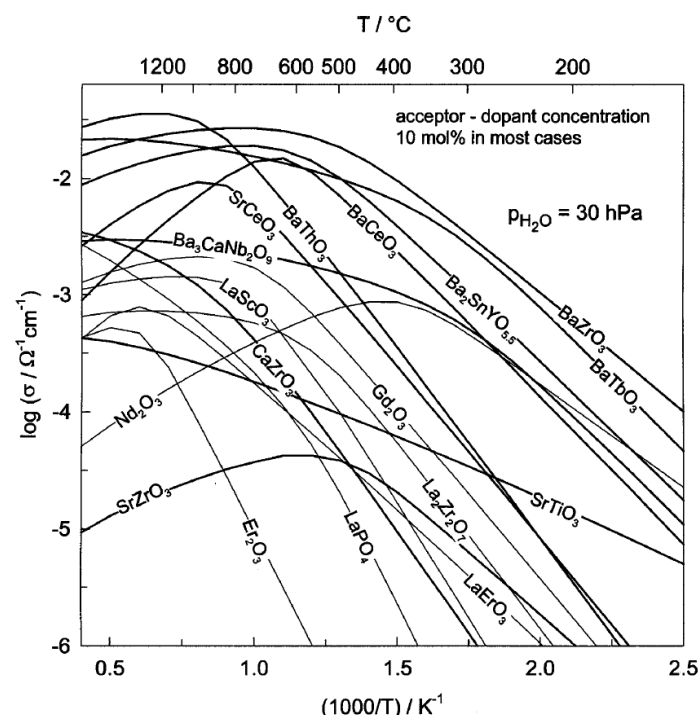
Forskjellige typer brenselceller baserer seg på forskjellige elektrolytter, og ved UiO forskes det særlig på brenselceller med keramiske protonledende oksider som elektrolytt. Disse har i prinsippet bedre brenselutnyttelse og driftstemperaturområde enn konkurrerende teknologier, men det er mange utfordringer knyttet til egenskaper som ledningsevne og stabilitet av disse materialene. En økt forståelse av materialegenskapene knyttet til protoner og protontransport vil være viktig i utviklingen av en kommersialiserbar brenselcelle.

1.2. Protonledende oksider

Fastoksiddrenselceller benytter faste keramoksidene som elektrolytt, og korrosjons- og håndteringsproblemer forbundet med delvis flytende elektrolyttmaterialer er følgelig redusert. Det er imidlertid flere problemer som må løses før brenselcellen er økonomisk lønnsom og praktisk anvendbar. Et av områdene det arbeides mye med i dag er å utvikle elektrolyttmaterialer som tillater at brenselcellen opererer ved

temperaturer på 500–600 °C. Tradisjonelle fastoksidbrenselceller med oksidionledende elektrolytt har normalt en driftstemperatur på over 800 °C [3], noe som gir store utfordringer med tanke på materialkostnader og degradering av konstruksjonsmaterialet [2]. Ved å erstatte oksidionledere med høytemperaturprotonledere, kan imidlertid driftstemperaturen senkes [3]. Brenselceller med protonledende elektrolytt har i tillegg den fordelen at vann dannes på katoden og ikke på anoden, slik som er tilfellet ved bruk av oksidionledende elektrolytter. På denne måten unngås fortynning av brenselet, og det kjemiske potensialet over cellen vil følgelig være høyere.

Utviklingen av høytemperaturprotonledere har i stor grad dreid seg om å finne materialer som kombinerer høy mobilitet med høy konsentrasjon av protoner. Mesteparten av de undersøkte materialene er perovskitter (ABO_3) eller relaterte strukturer med tendens til å framvise høy mobilitet av oksygenvakanser [4]. De høyeste protonledningsevnene er også typisk observert i oksider med slike strukturer [3]. Dette illustreres i Figur 1.1, der protonledningsevnen til en rekke oksider er plottet mot invers temperatur (ledningsevnen til oksider med perovskittliknende struktur er vist i fet). Fra figuren ses også at perovskitter med barium på A-plass framviser de høyeste protonledningsevnene.



Figur 1.1: Beregnet protonledningsevne for et utvalg oksider basert termodynamiske data for absorpsjon og transport av protoner [3].

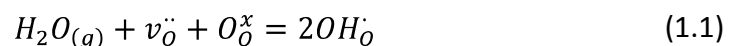
1.3. Mål og metoder

Korngrensene i protonledende oksider framviser ofte en høyere elektrisk motstand enn bulk, hvilket hindrer den praktiske anvendelsen av materialet [5]. Akseptordopet BaZrO_3 er eksempelvis en lovende protonleder som kombinerer høy bulkledningsevne med kjemisk stabilitet, men der svært resistive korngrenser reduserer den totale ledningsevnen [3]. Til tross for mange tidligere undersøkelser, mangler fortsatt flere brikker i den underliggende forståelsen av fenomenet, og det foreligger en del tilsynelatende motstridende resultater og modeller. En grundig undersøkelse av årsaken til den høye korngrensemotstanden vil være nødvendig dersom tilfredsstillende protonledningsevne skal kunne oppnås i dette materialet.

Ettersom transportmekanismen til protoner gjennom korngrenser fremdeles ikke er forstått, finnes det ingen kjent metode for å redusere den høye motstanden. Hittil upubliserte resultater indikerer imidlertid at den spesifikke korngrenseledningsevnen i akseptordopet BaZrO_3 kan økes ved delvis å substituere zirkonium med praseodym [6]. I denne oppgaven er det derfor valgt å studere elektrolyttmaterialet Y-dopet BaZrO_3 der Zr substitueres med Pr.

Tidligere har den høye korngrensemotstanden i ioneledende oksider ofte blitt tilskrevet tilstedeværelsen av glassaktige silisiumforbindelser. Senere forskning har imidlertid argumentert for at korngrenseledningsevnen i stor grad bestemmes av såkalte romladningslag, dannet som et resultat av et overskudd av positive oksygenvakanser i korngrensekjernen [7]. Nylige studier tyder på at slike romladningslag eksisterer og i stor grad påvirker korngrenseledningsevnen også i Y-dopet BaZrO_3 [8].

Dannelsen av protondefekter i perovskitter skjer i hovedsak gjennom dissosiativt opptak av vann [3]:



Et interessant spørsmål med tanke på protonledningsevne er derfor om oksygenvakansene, som antas å akkumuleres i korngrensekjernen, lar seg hydratisere, og i så fall hvordan denne prosessen avviker fra hydratisering av bulk. Dette er områder det per i dag er forsket lite på, men som trolig vil kunne bidra til bedre å forstå protoners transport og kinetikk i korngrenser. Et viktig mål med denne oppgaven er derfor å øke forståelsen av hvordan hydratiseringsprosessen foregår i romladningslagene og korngrensekjernen. Oppgaven vil videre fokusere på defektstrukturen og ulike transportmekanismer i bulk og korngrenser i $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Undersøkelsen vil omfatte studier av ledningsevne i korn og korngrenser som funksjon av temperatur, oksygen- og vanddamppartialtrykk. Resultatene vil bli sammenlignet

med teoretiske modeller for å komme fram til kvalitative beskrivelser av korngrensene samt kvantitative parametere for løselighet og mobilitet av protoner og andre defekter i korn og korngrenser.

Metodene vil omfatte syntese av Y-dopet BaZrO_3 tilsatt Pr samt påfølgende karakterisering av struktur og mikrostruktur ved XRD og SEM. For bestemmelse av de elektriske egenskapene vil impedansspektroskopi bli gjort ved ulike temperaturer og gassatmosfærer. Impedansspektroskopi vil i tillegg bli gjort som funksjon av tid for om mulig å avdekke kinetiske og/eller termodynamiske forskjeller mellom korngrenser og bulk. Oksygen- og vanndampavhengigheter vil bli studert ved bruk av gassblandere som kan kontrollere atmosfæren rundt prøven. Effekten av $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -bytte vil også undersøkes for om mulig å påvise protonledningsevne i korn og korngrenser.

2. Teori

Teorien for defektkjemi og ledningsevne er hentet fra *Defects and Transport in Crystalline Solids* av Kofstad og Norby [9] dersom annet ikke er spesifisert.

2.1. Defektkjemi

En perfekt krystall er et system der alle gitterplassene i strukturen er okkuperte og der alle atomene sitter på sine respektive plasser. Dette representerer den konfigurasjonelle grunntilstanden til atomene og kan kun eksistere ved 0 K. Ved alle andre temperaturer vil det, på grunn av entropigevinst, dannes defekter i krystallen, det vil si avvik fra den ideelle strukturen. Defektene kan dannes internt i materialet eller gjennom reaksjoner med omgivelsene og er nødvendige for å kunne oppnå langtrekkende transport av ioner. For å være i stand til å forstå materialets oppførsel og de elektriske egenskapene er det dermed nødvendig å kunne beskrive defektenes likevekter og konsentrasjonen av dem, under gitte betingelser.

Defekter i krystallinske materialer klassifiseres ofte ut ifra deres romlige utstrekning. Mest relevant for denne oppgaven er de såkalte punktdefektene, det vil si 0-dimensjonale defekter assosiert med en enkelt gitterplass i strukturen. Denne typen defekter inkluderer vakanser (tomme gitterplasser), interstitielle atomer (atomer lokalisert mellom gitterplasser) og fremmedatomer. I tillegg til de strukturelle defektene, kan krystallen også inneholde elektroniske defekter i form av forholdsvis mobile elektroner og elektronhull. Disse kan enten dannes ved eksitasjoner av valenselektroner internt i materialet eller i forbindelse med dannelsen av punktdefekter.

2.1.1. Kröger-Vink notasjon

Punktdefekter vil i denne oppgaven beskrives ved notasjonen utviklet av F. A. Kröger og H. J. Vink [10], der defektenes posisjon og ladning relateres til den perfekte, defektfrie strukturen. Generelt beskrives punktdefekter med notasjonen A_s^q , der A angir det kjemiske speciet eller en vakans, s angir plassering i gitteret og q angir speciets effektive ladning. Effektiv ladning q er gitt ved

$$q = q_r - q_0 \quad (2.1)$$

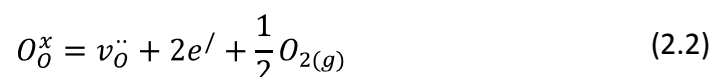
der q_r er defektens reelle ladning og q_0 er ladningen gitterplassen ville hatt i den perfekte strukturen. Negativ ladning betegnes med $^-$ og positiv med $^+$, mens nøytral effektiv ladning betegnes med x . I et metalloksid MO vil da metall på metallplass og oksygen på oksygenplass beskrives ved henholdsvis M_M^x og O_O^x , mens metall- og oksygenvakanser betegnes $v_M^{//}$ og $v_O^{..}$. I Tabell 2.1 vises defektnotasjonen for noen av de mest sentrale defektene i denne oppgaven. Her inngår også proton- og yttriumdefekter som vil bli beskrevet senere i kapittelet.

Tabell 2.1: Liste over de mest sentrale defektene i denne oppgaven med tilhørende notasjon.

Defekt	Notasjon
Oksygenvakans	$v_O^{..}$
Yttrium på zirkonionplass	$Y_{Zr}^/$
Protondefekt	OH_O^{\cdot}
Elektron	$e^/$
Elektronhull	h^{\cdot}

2.1.2. Defektreaksjoner og likevekt

Alle typer defekter kan i prinsippet dannes i et materiale, men hvilke som til enhver tid dominerer, vil være avhengig av temperatur og kjemiske betingelser. For eksempel vil utvekslingen av oksygen mellom et metalloksid i likevekt med sine omgivelser og atmosfæren rundt være avgjørende for oksidets defektstruktur. Typisk dannes metallvakanser eller interstitielt oksygen ved høyt oksygenpartialtrykk, p_{O_2} , og oksygenvakanser eller interstitielt metall ved lavt oksygenpartialtrykk. Generelt sett vil denne vekselvirkningen med omgivelsene gi et ustøkiometrisk materiale. Dersom den dominerende defekttypen er ladet, må også elektroniske defekter med motsatt effektiv ladning dannes for å bevare elektronøytraliteten i reaksjonen. I likning (2.2) vises en mulig defektreaksjon for dannelse av oksygenvakanser som typisk skjer ved lave p_{O_2} og høy temperatur:



Som for andre kjemiske reaksjoner, kan defektreaksjoner uttrykkes ved en likevektskonstant gitt av forholdet mellom produktenes og reaktantenes aktivitet når likevekt er oppnådd ved en bestemt temperatur. For defekter uttrykkes aktiviteter ved

plassfraksjoner, det vil si forholdet mellom konsentrasjonen av defekter og konsentrasjonen av plasser i gitteret. Likevektskonstanten for likning (2.2) blir dermed:

$$K_{v_o} = \frac{\frac{[v_o^{\cdot\cdot}]}{[O]} \left(\frac{n}{N_c}\right)^2 \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^0}\right)^{1/2}}{\frac{[O_o^x]}{[O]}} = \frac{[v_o^{\cdot\cdot}]}{[O_o^x]} \left(\frac{n}{N_c}\right)^2 \left(\frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^0}\right)^{1/2} \quad (2.3)$$

der n er konsentrasjoner av elektroner, N_c er tilstandstettheten i ledningsbåndet og $p_{O_2}^0$ er referansepartialtrykket på 1 atm. Da det er vanlig å anta $[O_o^x] = 1$ (små defektkonsentrasjoner) og N_c i de fleste tilfeller innlemmes i K , kan likevektskonstanten uttrykkes som i likning (2.4). Det ses her tydelig at konsentrasjonen av oksygenvakanser og elektroner vil avhenge av partialtrykket til oksygen.

$$K_{v_o} = [v_o^{\cdot\cdot}] n^2 p_{O_2}^{1/2} \quad (2.4)$$

Fra klassisk termodynamikk, kan det vises at endringen i standard Gibbsenergi er gitt ved:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K \quad (2.5)$$

der R er den molare gasskonstanten, T er temperaturen gitt i Kelvin og ΔH^0 og ΔS^0 er henholdsvis endringen i standard entalpi og entropi. K kan dermed alternativt uttrykkes ved:

$$K = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta H^0}{RT}\right) \quad (2.6)$$

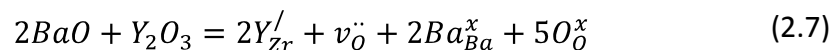
Denne likningen kan så igjen kombineres med likning (2.4) for å uttrykke defektkonsentrasjonene som funksjon av endringen i standard entalpi og entropi for reaksjonen¹. At defektkonsentrasjonene har en temperaturavhengighet blir dermed også tydelig. Et plott av $\ln K$ som funksjon av $1/T$, et såkalt van't Hoff plott, vil gi $\Delta S^0/R$ som skjæringspunkt og $-\Delta H^0/R$ som stigningstall.

2.1.3. Doping

For mange oksider kan urenheter, avhengig av temperatur og deres omfang, fullstendig kontrollere defektkonsentrasjonene i krystallen. Dette gir muligheten til å skreddersy oksidets defektavhengige egenskaper gjennom doping, det vil si ved bevisst å innføre fremmedatomer i strukturen. I denne oppgaven vil såkalt aliovalent doping

¹ Når delokaliserte elektroner eller hull inngår i defektreaksjonen, kan ikke lenger termodynamisk likevekt kobles til endring i vibrasjonell entropi, og $\exp(\Delta S^0/R)$ erstattes med en konstant, K_0

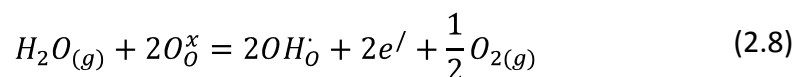
være relevant. Valensforskjellen mellom dopantatomet og atomet det skal erstatte, fører her til ladede defekter som vil påvirke elektronøytraliteten og dermed defektlikevektene. Med tanke på protonledning, vil det være fordelaktig å dope metalloksidet med et laverevalent kation, slik at den effektive ladningen som oppnås blir negativ. Dette kalles akseptordoping og vil være gunstig fordi den negative ladningen, i følge prinsippet om elektronøytralitet, må kompenseres av en positiv defekt som for eksempel protoner. Akseptordoping kan illustreres ved introduksjon av treverdige yttrium i BaZrO_3 , der oksygenvakanser antas å kompensere dopantdefektene:



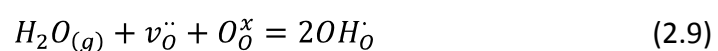
Konsentrasjonen av dopanten antas ofte å være konstant. Dette er kun tilfelle dersom tilsatt dopantmengde er under løselighetsgrensen til vertsstrukturen eller dersom temperaturen er for lav til at transport av dopantatomer kan forekomme (konsentrasjonen er frosset inne). I denne oppgaven antas dopantkonsentrasjonen å være under løselighetsgrensen.

2.1.4. Hydrogen i oksider

Et metalloksid i likevekt med hydrogenholdige omgivelser vil, i større eller mindre grad, ta opp hydrogen i strukturen. For oksider opptrer de løste hydrogenspeciene vanligvis som protondefekter, ofte betegnet H_i^+ . Defektene er imidlertid i realiteten sterkt assosierte med oksidionenes elektronskyer. En mer korrekt betraktning av hydrogendefektene vil dermed være at de danner hydroksiddefekter på oksygenplass, $\text{OH}_\text{O}^\bullet$. Innlemmelse av hydrogen i strukturen kan for eksempel skje som i likning (2.8), der protoniske defekter kompenseres av elektroner. Protoner innført på denne måten er vanligvis ikke bundet til et bestemt oksygenatom, men kan vandre fra et ion til et annet, en transportmekanisme som kalles Grotthussmekanismen.



Kombineres likning (2.8) med likning (2.2), reaksjonen for dannelse av oksygenvakanser, kan opptak av protoner alternativt beskrives som hydratisering av oksygenvakanser:



$$K_{\text{hydr}} = \frac{[\text{OH}_\text{O}^\bullet]^2}{[v_{\text{O}}'']p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (2.10)$$

der likning (2.10) angir likevektskonstanten for hydratiseringen. For perovskitter skjer dannelsen av protoniske defekter i hovedsak gjennom denne reaksjonen. Fra likning (2.9) kan det ses at en økning i antall oksygenvakanser, for eksempel som et resultat av akseptordoping illustrert i likning (2.7), kan øke strukturens maksimale protonopptak. Merk at protonopptaket vil avhenge av både oksygen- og vanddampaktiviteten i omgivelsene.

2.2. Defekter i $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

I følgende avsnitt vil defektstrukturen til $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ diskuteres og utledes. Ettersom det er uvisst i hvor stor grad Pr vil påvirke defektsituasjonen, vil den mer undersøkte defektstrukturen for rent Y-dopet BaZrO_3 legges til grunn for utledningen.

Ioneradiene til Ba^{2+} (koordinasjonstall lik 12), Zr^{4+} (koordinasjonstall lik 6), Y^{3+} (koordinasjonstall lik 6) og Pr^{4+} (koordinasjonstall lik 6) er henholdsvis 1,61, 0,72, 0,90 og 0,99 Å [11]. Det er derfor rimelig å anta at både Y og Pr vil okkupere Zr-plass i strukturen, og at tilsetning av Y resulterer i akseptordoping og defekter med negativ ladning, Y_{Zr}^{\prime} , slik som beskrevet i likning (2.7). Kationene i $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ har en gjennomsnittlig valens på +3. Det vil bli antatt at vakansdannelse i perovskittstrukturen har like stor sannsynlighet for å skje på A-plass som på B-plass. I tillegg antas at metallvakanser aldri vil dominere defektstrukturen eller gi et signifikant bidrag til ledningsevnen. Kationvakanser beskrives derfor, uten nærmere spesifisering, med notasjonen $v_M^{///}$.

2.2.1. Konsentrasjon av defekter som funksjon av $p(\text{O}_2)$

Ved lave oksygenpartialtrykk vil oksider, som tidligere nevnt, typisk være dominert av oksygenvakanser eller interstitielt metall. BaZrO_3 er en tettpakket perovskittstruktur [12], og det vil derfor være rimelig å anta at det er mer gunstig å danne vakanser enn interstitielle defekter i dette materialet, og at resultatet av oksygenunderskudd dermed vil være oksygenvakanser. I likning (2.2) og (2.4) ble det vist henholdsvis en mulig reaksjon for dannelsen av oksygenvakanser og likevektsuttrykket for reaksjonen. For elektroniske defekter vil i tillegg følgende likevektsuttrykk for intrinsisk ionisering være gjeldende:

$$K_i = n p \quad (2.11)$$

Ved høy p_{O_2} ventes interstitiell oksygen eller metallvakanser å dominere. Basert på samme argument som over, antas metallvakanser å være resultatet av et

oksygenoverskudd i Y-dopet BaZrO_3 . En mulig defektreaksjon for dannelse av metallvakanser med tilhørende uttrykk for likevektskonstanten er gitt i likning (2.12) og (2.13).

$$\frac{3}{2} O_{2(g)} = 2[v_M^{///}] + 6h^\cdot + 3O_O^x \quad (2.12)$$

$$K_{v_M^{///}} = [v_M^{///}]^2 p^6 p_{O_2}^{-\frac{3}{2}} \quad (2.13)$$

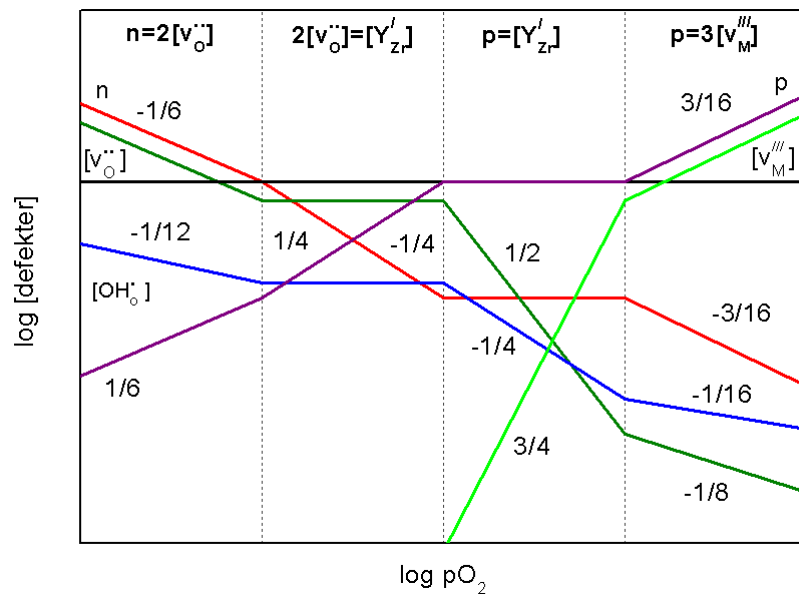
Den totale elektronøytraliteten for materialet benyttet i denne oppgaven kan på bakgrunn av de nevnte antagelser dermed beskrives ved:

$$2[v_O^{\cdot\cdot}] + p + [OH_O^\cdot] = [Y_{Zr}'] + 3[v_M^{///}] + n \quad (2.14)$$

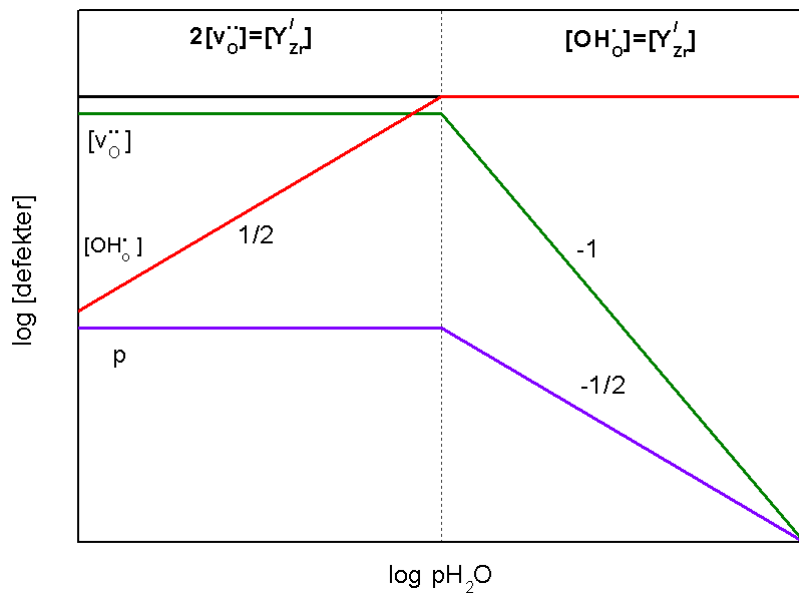
p_{O_2} -avhengigheten til $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kan nå utledes ved å konstruere områder der noen av defektene antas å være dominerende. Ved svært lave p_{O_2} vil for eksempel likevekten i likning (2.2) være skjøvet mot produksiden, slik at elektroner og oksygenvakanser dominerer defektstrukturen. Den totale elektronøytraliteten kan dermed forenkles, og kombinert med uttrykkene for likevektskonstanten for de ulike defektene, kan p_{O_2} -avhengigheten til majoritets- og minoritetsdefektene innenfor hvert område finnes. Resultatet blir et såkalt Brouwerdiagram som skjematisk framstiller hvordan defektkonsentrasjonene varierer med (i dette tilfellet) p_{O_2} . Diagrammene viser ikke absolutte verdier, men er kun ment som en antydning. Figur 2.1a viser et slikt diagram for $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ forutsatt at vanndamppartialtrykket, p_{H_2O} , samt temperaturen er konstant og at protoner aldri blir dominerende defekt. En fullstendig utledning av materialets p_{O_2} -avhengighet er gitt i Appendiks A.

2.2.2. Konsentrasjon av defekter som funksjon av $p(\text{H}_2\text{O})$

På samme måte som konsentrasjonen av ulike defekter endres med p_{O_2} , vil konsentrasjonen også avhenge av vanndamptrykket. Med utgangspunkt i reaksjonen for dannelse av protondefekter (likning (2.9)) og det tilhørende likevektsuttrykket (likning (2.10)), kan defektenes vanndampavhengighet beregnes ved hjelp av samme framgangsmåte som for oksygenavhengigheten. Den resulterende vanndampavhengigheten for $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ er vist i Figur 2.1b (oksygenpartialtrykk og temperatur antas å være konstant). En fullstendig utledning av materialets p_{H_2O} -avhengighet er gitt i Appendiks A.



(a)



(b)

Figur 2.1: Konsentrasjon av ulike defekter som funksjon av p_{O_2} (a) og p_{H_2O} (b).

2.3. Transport av ladningsbærere

Ladete partikler i et elektrisk felt, E , vil påvirkes av en kraft, F , gitt av gradienten i det elektriske potensialet og partikkelens ladning, $z_i e$:

$$F = -z_i e \frac{d\varphi}{dx} = z_i e E \quad (2.15)$$

Denne kraften gir opphav til en netto transport av ladninger og dermed en elektrisk strøm. Den resulterende strømtettheten kan uttrykkes som i likning (2.16):

$$i_i = z_i e c_i u_i E = \sigma_i E \quad (2.16)$$

der u_i er mobiliteten til en ladningsbærer av type i , c_i er konsentrasjonen av ladningsbæreren og σ_i er speciets partielle ledningsevne. I et materiale kan det være en rekke ladete specier som bidrar til den totale ledningsevnen, σ_{tot} . I akseptordopet $BaZrO_3$ vil for eksempel både protoner, elektronhull og oksygenioner være mulige ladningsbærere. Den totale ledningsevnen kan derfor beskrives som summen av de partielle ledningsevnene til hver enkelt ladningsbærer:

$$\sigma_{tot} = \sum_i \sigma_i \quad (2.17)$$

Forholdet mellom partiell og total ledningsevne kalles transporttallet til partikkel i .

Diffusjon av ioniske ladningsbærere skjer gjennom en aktivert hoppeprosess. Konstanten for tilfeldig diffusjon, D , kan dermed relateres til speciets ledningsevne og mobilitet gjennom Nernst-Einstein-relasjonen:

$$D_i = u_i \frac{kT}{z_i e} = \sigma_i \frac{kT}{c_i (z_i e)^2} \quad (2.18)$$

der k er boltzmannkonstanten. Diffusjonskoeffisienten er proporsjonal med både konsentrasjonen av defekter og hoppefrekvensen, ω , og følgelig må temperaturavhengigheten til disse og defektkonsentrasjonenes p_{O_2} - og p_{H_2O} -avhengighet kjennes for å beskrive ladningsbærernes mobilitet og ledningsevne. Konsentrasjonen av defekter kan finnes ved å studere defektsituasjonen til materialet (som beskrevet i avsnitt 2.2), mens hoppefrekvensen er proporsjonal med vibrasjonsfrekvensen, ν , og Boltzmanns distribusjonsfaktor:

$$\omega \propto \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad (2.19)$$

Her representerer ΔH_m aktiveringsenergien partikkelen må overkomme for å kunne bevege seg fra én posisjon til en annen. Dette gir mobiliteten og, dermed ledningsevnen, en Arrheniustype temperaturavhengighet:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_o}{T} e^{-\frac{\Delta E_A}{kT}} \quad (2.20)$$

der σ_o kalles den preeksponentielle faktoren og ΔE_A er aktiveringsenergien for transport av ladninger. Sistnevnte er en kombinasjon av dannelsesentalpien, ΔH_d , og mobilitetsentalpien, ΔH_m , til ladningsbæreren. Et plott av $\ln(\sigma_i T)$ mot $1/T$ vil altså gi $-\frac{\Delta E_A}{k}$ som stigningstall. Dersom konsentrasjonen av den dominerende ladningsbæreren er konstant og uavhengig av temperatur, for eksempel bestemt av en dopant, vil aktiveringsenergien imidlertid kun være gitt av mobilitetsentalpien. Merk at den preeksponentielle faktoren inneholder entropi for dannelse og transport av ladningsbærere, vibrasjonsfrekvens, geometriske faktorer og et ledd relatert til ladning.

For ioniske oksider der vekselvirkningen mellom elektroniske defekter og gitteret er relativt lokalisert, antas også elektronisk transport å foregå ved en aktivert hoppeprosess. Dette kalles små-polaronmekanismen, og vil resultere i samme temperaturavhengighet for mobiliteten som for ionisk ledning.

2.3.1. Tunnelering

I perovskitter med relativ høy protonledningsevne, viser det seg at korngrensene ofte har en mye høyere motstand enn bulk [5]. Årsaken bak dette er enda ikke fullstendig forstått, men nyere forskning indikerer at ledningsevne på tvers av korngrenser i protonledere bestemmes av såkalte romladningslag, dannet som et resultat av en elektrisk potensialforskjell mellom korngrensekjernen og bulk [8]. Som vil bli beskrevet nærmere i avsnitt 2.5, antas korngrensekjernen å ha et overskudd av positive ladninger. For positive ladningsbærere kan følgelig korngrensene ses på som en høy potensialbarriere som må forseres.

Elektroner, atomer og molekyler framviser alle egenskaper typisk både for partikler og bølger. Dette er i kvantefysikken kjent som partikkel-bølge-dualismen og medfører at alle partikler har en endelig sannsynlighet for å overkomme en potensialbarriere som er større enn partikkelens potensielle energi. Fenomenet kalles tunnelering, og vil klassisk sett være forbudt [13].

Sannsynligheten for tunnelering avtar eksponentielt med potensialbarrierens høyde og lengde samt partikkelens masse [14]. Dette er årsaken til at tunnelering kun er

observerbart for små partikler og korte avstander. Den effektive tykkelsen av en korngrænse er i litteraturen rapportert til å kunne være opp til 140 nm, mens selve korngrænsekjernen er ~ 1 nm (se avsnitt 3.3.3). Tunnelering kan derfor tenkes å være en viktig faktor med tanke på transport av ladningsbærere over korngrænser.

Generelt må bølgelengden til partikkelen være i samme størrelsesorden som lengden på barrieren for at tunnelering skal være signifikant. de Broglie-bølgelengden til en partikkel kan finnes fra sammenhengen [14]:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.21)$$

der h er Plancks konstant, m er partikkelen masse og v er partikkelens hastighet. Hastighet kan videre relateres til partikkelens termiske energi. Eksempelvis er den termiske energien til partikler i en ideell gass gitt av $\frac{3}{2}kT$ [15]. Hastigheten kan dermed beregnes ved hjelp av sammenhengen:

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.22)$$

2.3.2. Effekt av isotopbytte

I et materiale med antatt protonledningsevne, kan det avgjøres om protoner faktisk bidrar til ledningsevnen ved å foreta et såkalt isotopbytte. Vibrasjonsfrekvensen til bindingen mellom oksygen- og hydrogenatomet kan nemlig ses på som en harmonisk oscillator. I følge klassisk mekanikk vil da aktiveringsenergien for diffusjon være uavhengig av type isotop, mens vibrasjonsfrekvensen vil variere med massen til oscillatoren [16]. Vibrasjonsfrekvensen er gitt av:

$$\nu = \frac{\alpha}{a} \sqrt{\frac{\Delta H_m}{M}} \quad (2.23)$$

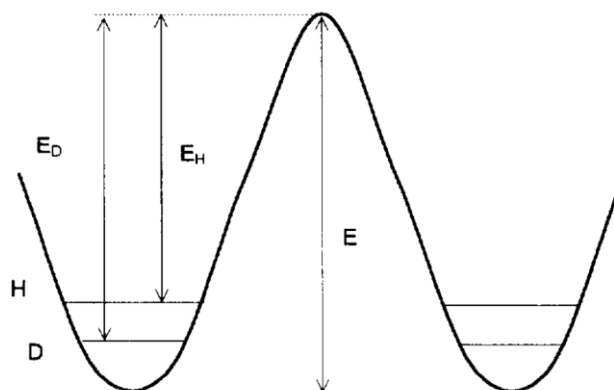
der α er en parameter som er avhengig av struktur og transportmekanisme, a er enhetscelleparameteren og M er oscillatorens reduserte masse. Det eksepsjonelt store masseforholdet mellom hydrogenisotopene vil dermed resultere i en klart merkbar endring i ν , og dermed en endring i den preeksponentielle faktoren til mobiliteten, u_0 . Antas konsentrasjonen av ladningsbærere å være konstant under et H_2O/D_2O -bytte, kan isotopeffektens innvirkning på ledningsevnen beskrives ved [17]:

$$\frac{\sigma_{proton}}{\sigma_{deuteron}} = \sqrt{\frac{M_{proton}}{M_{deuteron}}} = \sqrt{2} \quad (2.24)$$

I mange forsøk gir isotopbyttet imidlertid også en endring i aktiveringsenergien, E_A , en såkalt halvklassisk isotopeffekt [16]. Dette skyldes at protonet og deutronet, i følge kvantemekanikken, har ulik grunntilstandsenergi (se Figur 2.2). Diffusjonen av hydrogen forventes derfor å ha en noe lavere aktiveringsenergi enn deuterium, der forskjellen er gitt ved:

$$E_D - E_H = \frac{1}{2} h(\nu_H - \nu_D) \quad (2.25)$$

Konsekvensen av dette er at forholdet mellom protonledningsevnen og deutronledningsevnen ofte kan overstige $\sqrt{2}$. Forskjellen i aktiveringsenergi anses maksimalt å kunne bli rundt 0,055 eV [16].



Figur 2.2: Illustrasjon av potensialbarrieren for ladningsbærere. Grunntilstandsnivåene for protoner og deutroner er markert [16].

2.4. Impedansspektroskopi

Impedansspektroskopi er en meget nyttig teknikk for å studere ledningsevnen i polykrystallinske ioniske ledere. Metoden gjør det i mange tilfeller mulig å måle ledningsevne i bulk og korngrense separat, og på denne måten kan de respektive delenes bidrag til motstanden i materialet, samt deres temperatur- og partialtrykkavhengighet, skilles ut og bestemmes. Teorien i dette delkapittelet er hentet fra *Electrical measurements* av Norby [18] dersom annet ikke er spesifisert.

2.4.1. Vekselstrøm og impedans

Vekselstrøm og -spenning vil, i motsetning til likestrøm og -spenning, variere som funksjon av tiden, t . En sinusoidal spenning, U , avhenger i tillegg av vinkelfrekvensen, ω , og amplituden, U_0 :

$$U = U_0 \sin \omega t \quad (2.26)$$

der produktet ωt kalles fasevinkelen. Pålagt vekselspenning over en elektrisk krets fører til en vekselstrøm med tilsvarende frekvens som spenningen. Dersom det er kapasitive eller induktive elementer i kretsen, vil imidlertid den resulterende strømmen få en faseendring θ :

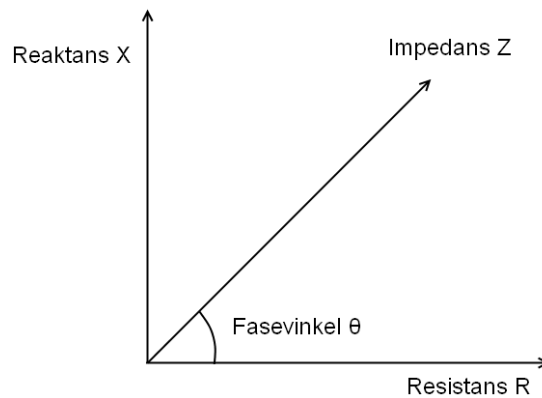
$$I = I_0 \sin (\omega t + \theta) \quad (2.27)$$

I følge Ohms lov defineres resistans som forholdet mellom spenning og strøm. I en elektrisk krets som inneholder kondensatorer eller spoler vil det i tillegg til ohmske motstander også oppstå kapasitive og induktive motstander som varierer med frekvensen i vekselstrømmen. Ved vekselstrømsmålinger blir det derfor nødvendig å benytte et mer generelt uttrykk for motstand som, i tillegg til størrelsesforholdet mellom spenning og strøm, omfatter faseforskjellen mellom vekselspenningen og den resulterende strømmen. Til dette brukes begrepet impedans, Z .

Ved impedansmålinger er det ofte hensiktsmessig å dele strømmen i to komponenter; én i fase med spenningen og én 90° ute av fase. Den totale impedansen kan da ses som en vektor i det komplekse plan, der den reelle x-komponenten og den imaginære y-komponenten er gitt av spenningen delt på strømkomponentene henholdsvis i og ute av fase (se Figur 2.3). Den reelle komponenten gjenspeiler en reell transporthindring av ladningsbærere gjennom kretsen, som vil gi opphav til varmeavgivelse når vekselstrøm passerer. Komponentene betegnes derfor resistans, R . Den imaginære delen av impedansen kalles reaktans, X , og reflekterer ladningstransport gjennom ideelle kondensatorer og spoler. Den totale impedansen kan dermed representeres som en kompleks størrelse, Z^* :

$$Z^* = R + jX \quad (2.28)$$

der $j = \sqrt{-1}$.



Figur 2.3: AC-impedans.

2.4.2. Passive kretselementer

Et polykrystallinsk materiale inneholder flere forskjellige deler som korn (bulk), korgrenser og grenseflate mellom elektrode og prøve. Dette resulterer i en elektrisk inhomogen prøve, der de ulike komponentene vil respondere forskjellig på den påførte vekselspenningen under impedansmålinger. Den elektriske responsen kan modelleres ved hjelp av kombinasjoner av tre ulike passive kretselementer.

Resistor

En resistor er et kretselement med langtrekkende transport av ladningsbærere, der ladningsbærerne gir opphav til en konduktans G (elektrisk ledning) og en motstand $R = 1/G$. I en ideell resistor vil spenning umiddelbart gi opphav til strøm og omvendt. Vekselstrømmen gjennom og vekselspenningen over et slikt kretselement vil derfor være i fase, og motstanden er følgelig gitt ved:

$$R = \frac{U}{I} = \frac{U_0 \sin \omega t}{I_0 \sin \omega t} = \frac{U_0}{I_0} \quad (2.29)$$

Impedansen til en ideell resistor vil dermed kun bestå av en reell del.

Kondensator

En kondensator består av to ledere separert av en isolator og er et kretselement som, ved påsatt spenning, kan lagre elektrisk ladning. Ofte framstilles kondensatoren som to parallelle ledende plater skilt av et dielektrikum eller vakuum. Ved en påført potensialforskjell vil ladning overføres fra den ene platen til den andre, slik at de blir motsatt ladet. Kondensatorens evne til å lagre ladning er gitt av kapasitansen, C :

$$C = \frac{Q}{U_{ab}} \quad (2.30)$$

der Q er ladningen på platene gitt i Coulomb og U_{ab} er potensialforskjellen mellom lederne.

Strømmen gjennom en kondensator er gitt som endringen i ladningen Q med tiden t . Ved en påført sinusoidal spenning fås det da:

$$\begin{aligned} I &= \frac{dQ}{dt} = C \frac{d(U_0 \sin \omega t)}{dt} = \omega C U_0 \cos \omega t \\ &= \omega C U_0 \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.31)$$

Strømmen er dermed faseforskjøvet 90° foran spenningen, og den kapasitive motstanden gitt ved

$$R_C = \frac{1}{(\omega C)} \quad (2.32)$$

vil følgelig være imaginær.

Spole

En spole er ideelt sett en leder uten resistans som vil forsøke å motvirke enhver strømdring gjennom den elektriske kretsen. Dette skjer ved en indusert magnetisk fluks som oppstår som følge av at strøm går gjennom lederen. Denne fluksen endres i takt med strømmen og vil igjen indusere en vekselspenning over lederen, $U_L = -L di/dt$, der L er spolens induktans. Den genererte spenningen vil, i følge Lenz lov, være like stor og motsatt rettet i forhold til den opprinnelige spenningen, U :

$$\begin{aligned} U &= -U_L = L \frac{di}{dt} = L \frac{d(I_0 \sin \omega t)}{dt} = \omega L I_0 \cos \omega t \\ &= \omega L I_0 \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

Det kan ses fra likning (2.33) at spenningen er faseforskjøvet 90° foran strømmen. Som for en kondensator, vil impedansen for en spole dermed kun bestå av en imaginær, frekvensavhengig del:

$$R_L = \omega L \quad (2.34)$$

2.4.3. Generelt om impedansmålinger

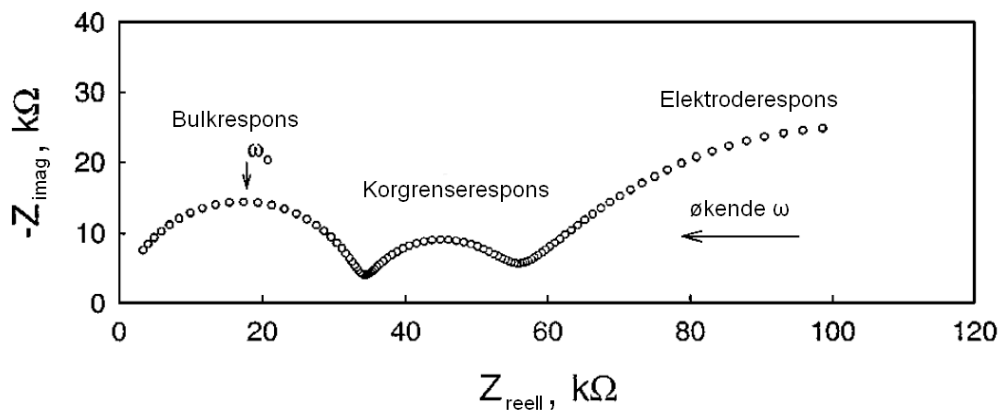
I en typisk impedansmåling registreres den komplekse impedansen over et stort frekvensområde. Som beskrevet tidligere, vil prøvens deler ha ulik frekvensavhengighet. Ideelt sett kan resultatene dermed tilskrives bestemte elektriske kretselementer som vi kjenner den karakteristiske responsen til. For å kunne trekke ut informasjon som ledningsevne- og kapasitansverdier til de respektive delene i materialet, modelleres de eksperimentelle dataene ved å bruke en såkalt ekvivalent krets, det vil si en kombinasjon av kretselementer koblet i serie og/eller parallell som gir samme elektriske respons som prøven.

De ulike delene i ioniske faststoffledere kan typisk representeres ved en parallellkobling av en motstand og en kondensator, (RC). Motstanden utgjør den langtrekkende transporten av ladningsbærere, mens kondensatoren, som representerer kapasitansen, er et resultat av dipolene som er tilstede i materialet. Ofte plottes den reelle og imaginære delen av den målte impedansen ved hver frekvens mot hverandre i et såkalt Nyquistdiagram (se Figur 2.4). For et (RC)-element vil plottet av $-X$ mot R gi en halvsirkel. Dette kan forstås kvalitativt ved å studere likning (2.32) for kapazitiv motstand. Ved null frekvens (likestrøm) vil kondensatoren være en isolator, og impedansen i kretsen er følgelig gitt av motstanden, R . Ettersom frekvensen øker, vil kondensatoren begynne å lede strøm, og ved toppen av halvsirkelen, bidrar de to komponentene like mye til den totale impedansen. Ved uendelig høy frekvens er kondensatoren fullstendig ledende og impedansen er dermed null. For polykrystallinske prøver vil et impedanssveip typisk bestå av flere halvsirkler, der bidrag til impedansen fra både bulk, korngrenser og elektrodegrenseflate kan være synlig. Hvorvidt flere halvsirkler vises er imidlertid avhengig av blant annet forholdet mellom motstandsbidragene. For materialer der korngrensemotstanden er relativt høyere enn bulkmotstanden, vil de resistive korngrensene gi opphav til et ekstra (RC)-element i serie med bulkelementet, noe som i et Nyquistdiagram vises som en ny halvsirkel ved lavere frekvens enn bulkhalvsirkelen.

Ettersom størrelsen på både korn og korngrenser samt orienteringen av dem i forhold til det pålagte feltet varierer gjennom et polykrystallinsk materiale, vil motstanden og kapasitansen til de individuelle korngrensene også variere. Den totale impedansen reflekterer derfor en fordeling i disse parameterne og resulterer i en nedtrykt halvsirkel som mer korrekt kan representeres ved et konstant-fase-element (CPE), Q . Impedansen til et slikt kretselement er gitt ved:

$$Z^* = \frac{1}{Y_0(\omega j)^n} \quad (2.35)$$

der Y_0 er en slags kapasitans og n kan ta verdier mellom -1 og 1. For $n=1$ tar likning (2.35) samme form som likning (2.32) og CPE representerer dermed en ideell kondensator. For $n=0$ utgjør CPE en ideell motstand og for $n=-1$ en spole. Et system av mange korgrenser kan ofte beskrives med en motstand koblet i parallell med en CPE, (RQ), med $n \approx 0,75$.



Figur 2.4: Nyquistrepresentasjon av et typisk polykrystallinsk materiale [19].

Den karakteristiske frekvensen, ω_0 , det vil si toppunktet på hver halvsirkel i Nyquistdiagrammet, er gitt ved [20]:

$$\omega_0 = \frac{1}{RC} = \frac{1}{\left(\frac{\rho L}{A}\right) \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{L}\right)} = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.36)$$

der ϵ_0 og ϵ_r er henholdsvis permittiviteten i vakuum og den relative dielektriske konstanten. Den karakteristiske frekvensen for områdene i materialet er altså uavhengig av prøvens geometri. Da det er vanlig å anta at den dielektriske konstanten for bulk og korgrenser er tilnærmet lik, skyldes forskjellen i ω_0 variasjonen i ledningsevne i de ulike delene av materialet [20]. For materialer med høyere motstand i korgrensene enn i bulk vil dermed halvsirkelen ved lavere frekvens være assosiert med responsen fra korgrensene. For dielektrika antas også at den dielektriske konstanten er relativt uavhengig av temperatur. Dette betyr at ω_0 har en temperaturavhengighet som nesten utelukkende er gitt av temperaturavhengigheten til ledningsevnen, σ . I forsøk der ledningsevne studeres som funksjon av temperatur ved fast frekvens, gir dette muligheten for at målepunktet den valgte frekvensen gir, flytter seg fra korgrensehalvsirkelen til bulkhalvsirkelen når temperaturen senkes. Den målte impedansen vil da følgelig gå fra å representere summen av bulk- og korgrensemotstand til bare å representere bulkmotstand. Impedansspektroskopi vil i

slike tilfeller være nødvendig for å avgjøre hvilke prosesser som fører til de observerte endringene i ledningsevnen.

2.4.4. Mursteinsmodellen

For å kunne bestemme den spesifikke ledningsevnen til bulk og korngrenser, benyttes den såkalte mursteinsmodellen. Her antas det polykrystallinske materialet å være sammensatt av kubiske korn, adskilt av korngrenser både parallelt med og vinkelrett på strømretningen [20]. Dette er illustrert i Figur 2.5 der G og g angir henholdsvis kornstørrelse og korngrensetykkelse, mens L og A er prøvens lengde og tverrsnittsareal. Forutsatt at bulk og korngrenser oppfører seg som (RQ)-elementer, kan den elektriske responsen til et slikt materiale beskrives ved den ekvivalente kretsmodellen vist i Figur 2.6. Det høyfrekvente bidraget i Nyquistdiagrammet vil dermed skyldes bulk og parallelle korngrenser, mens de serielle korngrensene danner en ny halvsirkel ved midlere frekvens. For $g \ll G$ kan det vises at ledningsevnen forbundet med bulk og parallelle korngrenser, σ_1 , og bidraget fra serielle korngrenser, σ_2 , er gitt ved [20]:

$$\sigma_1 = \left(\frac{2g}{G}\sigma_{kg} + \sigma_{bulk}\right) \quad (2.37)$$

$$\sigma_2 = \left(\frac{G}{g}\sigma_{kg}\right) \quad (2.38)$$

der σ_{kg} og σ_{bulk} er den spesifikke ledningsevnen til henholdsvis korngrenser og bulk. For tilfeller der $\sigma_{bulk} > \sigma_{kg}$ og $g \ll G$ reduseres likning (2.37) til:

$$\sigma_1 = \sigma_{bulk} \quad (2.39)$$

Det vil si at ledningsevnen forbundet med den høyfrekvente halvsirkelen i Nyquistdiagrammet kan tilskrives bulk alene. Målinger av σ_{kg} krever derimot, jf. likning (2.38), kjennskap til kornstørrelse og korngrensetykkelse. Dersom de mikrostrukturelle parameterne ikke er kjent, kan forholdet mellom disse imidlertid finnes fra kapasitansverdiene C_1 og C_2 forbundet med henholdsvis bulk og serielle korngrenser [19]:

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{g}{G} \quad (2.40)$$

Den reelle kapasitansen til et konstant-fase-element kan beregnes ut ifra den karakteristiske frekvensen gitt i likning (2.36). Fra likning (2.35) kan det imidlertid vises at benevnningen for kapasitansen Y_0 er $[Fs^{n-1}]$, i motsetning til $[F]$, som er enheten for

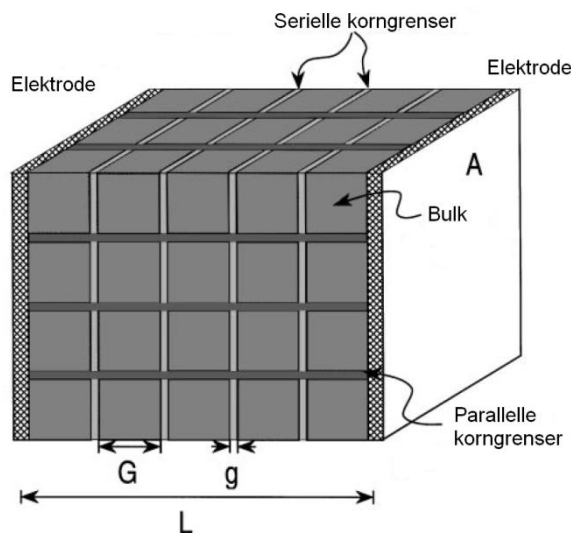
kapasitans C . I en ekvivalent kretsmodell der (RQ)-elementer benyttes, vil likningen for den karakteristiske frekvensen derfor endres til [20]:

$$\omega_0 = \frac{1}{(Y_0 R)^{1/n}} \quad (2.41)$$

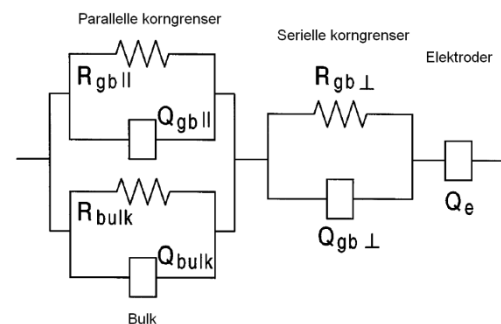
Den reelle kapasitansen til konstant-fase-elementet er dermed gitt ved:

$$C = \frac{1}{R\omega_0} = Y_0^{\frac{1}{n}} R^{\frac{1}{n}-1} \quad (2.42)$$

Mursteinsmodellen gir på denne måten muligheten til å estimere både den spesifikke bulkledningsevnen og den spesifikke korngrenseledningsevnen fra en enkelt impedansmåling.



Figur 2.5: Mursteinsmodellen av et polykrystallinsk materiale [20].

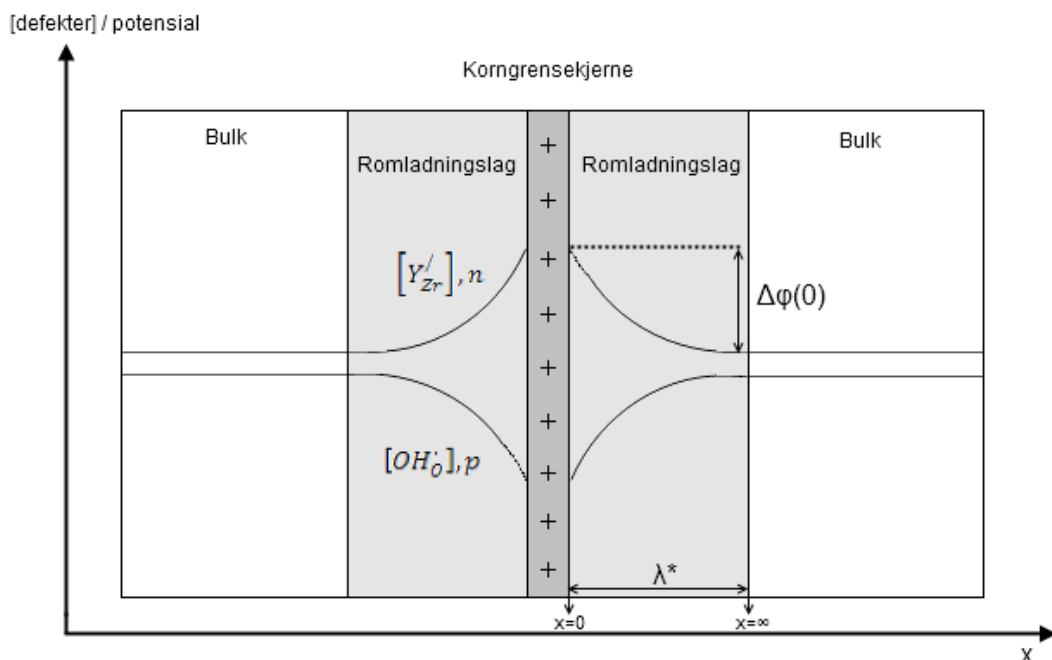


Figur 2.6: Ekvivalent kretsmodell av et polykrystallinsk materiale med mikrostruktur i henhold til mursteinsmodellen [20].

2.5. Romladningsteori

Høy korngrensemotstand i ioniske ledere har ofte blitt tilskrevet forurensninger eller glassaktige faser ved korngrensene [7]. Forsøk gjennomført på resistive korngrenser, der tilstedeværelsen av forurensninger har kunnet avkreftes ved bruk av et høyoppløselig transmisjonselektronmikroskop (HRTEM), viser imidlertid at det i mange materialer må eksistere en intrinsisk korngrensemotstand [7, 21]. Som forklaring på

dette fenomenet er en såkalt romladningsmodell foreslått. Her antas korngrensene elektrisk sett å bestå av en kjerne med to inntilliggende romladningslag (se Figur 2.7), dannet som et resultat av at ladede punktdefekter redistribueres mellom korngrensekjernen og bulk [22]. Denne omfordelingen vil skje dersom en av punktdefektenes dannelsesenergi varierer gjennom materialet. På grunn av det krystallografiske avviket mellom bulk og korngrenser, antas dette å være tilfellet for alle punktdefekter, da de ulike omgivelsene vil gi opphav til termodynamiske forskjeller [23]. Ladede defekter vil følgelig bevege seg til området der Gibbsenergien er lavest, og elektronøytraliteten vil ikke lenger bevares lokalt. Ved termodynamisk likevekt vil kjernen dermed være elektrisk ladet på grunn av et overskudd av ioner i korngrensekjernen kontra bulk. Resultatet er en elektrokjemisk potensialforskjell mellom korngrensekjernen og bulk, kalt Schottkybarrieren, som vil påvirke konsentrasjonsprofilen av defekter i romladningslagene og dermed ledningsevnen gjennom korngrensene. Flere studier gjort på både oksidionledere og protonledere indikerer at korngrensekjernen har et overskudd av positive ladninger, noe som antas å være et resultat av et overskudd av oksygenvakanser (se avsnitt 3.3.3 for nærmere forklaring og kildehenvisning). Konsentrasjonen av positive defekter vil følgelig avta inn mot korngrensekjernen, mens negative defekter akkumuleres, som vist i Figur 2.7. Dersom protoner bidrar til materialets totalledningsevne, vil dermed ledningsevnen være høyere gjennom bulk enn ledningsevnen på tvers av korngrensene.



Figur 2.7: Skisse av en korngrense bestående av en kjerne og to inntilliggende romladningslag. Mulige konsentrasjonsprofiler samt Schottkybarrierehøyden er markert. $x = 0$ defineres som grenseflaten mellom korngrensekjernen og romladningslaget, mens $x = \infty$ representerer bulk.

Schottkybarrierehøyden kan utledes matematisk ved hjelp av Poissonlikningen som relaterer endringen i den elektriske potensialfunksjonen, $\phi(x)$, til netto ladningstetthet i romladningslagene. Utgangspunktet er det elektrokjemiske potensialet til mobile defekter av typen i som kan uttrykkes ved:

$$\eta_i(x) = \mu_i^0 + kT \ln c_i(x) + ze\phi(x) \quad (2.43)$$

der μ_i^0 og $c_i(x)$ angir henholdsvis standard kjemisk potensial og konsentrasjon av ladningsbæreren i punktet x , og x angir avstanden fra korngrensekjernen (se Figur 2.7). Dersom bulk defineres å være i en avstand $x = \infty$ fra kjernen, er det elektrokjemiske potensialet til defekten i bulk følgelig gitt av:

$$\eta_i(\infty) = \mu_i^0 + kT \ln c_i(\infty) + ze\phi(\infty) \quad (2.44)$$

Ved likevekt, det vil si når $\eta_i(x) = \eta_i(\infty)$, kan forskjellen i det elektriske potensialet dermed uttrykkes ved:

$$\Delta\phi(x) = \phi(x) - \phi(\infty) = \frac{kT}{ze} \ln \frac{c_i(\infty)}{c_i(x)} \quad (2.45)$$

En omskrivning av likning (2.45) gir konsentrasjonsforholdet som funksjon av elektrisk potensial:

$$\frac{c_i(\infty)}{c_i(x)} = \exp\left(\frac{ze\Delta\phi(x)}{kT}\right) \quad (2.46)$$

Dersom det antas at akseptordopanten er dominerende negativ defekt, og at konsentrasjonen av positive ladningsbærere vil være sterkt redusert i romladningslagene på grunn av den positive korngrensekjernen, kan ladningstettheten i romladningslagene anses kun å være bestemt av akseptorkonsentrasjonen:

$$Q(x) = e[zc_i(x) - c_{Y_{Zr}}(x)] \approx -ec_{Y_{Zr}}(x) \quad (2.47)$$

Dersom det i tillegg kan antas at kationene er frosset inne, noe som vil være en rimelig antakelse ved lave temperaturer, kan Mott-Schottky-approksimasjonen anvendes [8]. Dopantkonsentrasjonen anses da å være konstant helt inn til korngrensekjernen, og ladningstettheten i romladningslagene vil følgelig være gitt av ladningstettheten i bulk:

$$Q(x) = -ec_{Y_{Zr}}(x) = -ec_{Y_{Zr}}(\infty) \quad (2.48)$$

Poissonlikningen kan nå benyttes til å bestemme konsentrasjonsprofilen av defekten i i romladningslaget:

$$\frac{d^2 \Delta \varphi(x)}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} Q(x) = \frac{ec_{Y_{Zr}}(\infty)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \quad (2.49)$$

Løsningen på denne differensiallikningen er gitt ved [7]:

$$\Delta \varphi(x) = \frac{ec_{Y_{Zr}}(\infty)}{2\varepsilon_0 \varepsilon_r} (x - \lambda^*)^2 \quad (2.50)$$

der λ^* er den effektive lengden på romladningslaget (se Figur 2.7) uttrykt ved:

$$\lambda^* = 2L_D \left(\frac{e\Delta \varphi(0)}{kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.51)$$

L_D er her Debyelengden, det vil si den avstanden over hvor den positive korngrensekjernens påvirkning på defektenes konsentrasjonsprofil anses å være signifikant. Debyelengden er gitt ved:

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}{2e^2 c_{Y_{Zr}}(\infty)} \right)^{1/2} \quad (2.52)$$

Ved å anta at defekten har samme mobilitet i bulk og korngrenser, kan likning (2.46) uttrykkes ved hjelp av ledningsevne i stedet for konsentrasjonsforhold (jf. likning (2.16)).

$$\frac{c_i(\infty)}{c_i(x)} = \frac{\sigma_{bulk}}{\sigma(x)} = \rho(x) \sigma_{bulk} = \exp \left(\frac{ze\Delta \varphi(x)}{kT} \right) \quad (2.53)$$

Ledningsevnen i romladningslaget vil imidlertid variere med avstanden fra kjernen. For å kunne finne den spesifikke korngrenseledningsevnen, σ_{kg} , må dermed resistiviteten, $\rho(x)$, summeres for hver x og snittes over lengden på romladningslaget. I kombinasjon med likning (2.53) fås da:

$$\frac{1}{\sigma_{kg}} = \rho_{kg} = \frac{1}{\lambda^*} \int_0^{\lambda^*} \rho(x) dx = \frac{1}{\sigma_{bulk} \lambda^*} \int_0^{\lambda^*} \exp \left(\frac{ze\Delta \varphi(x)}{kT} \right) dx \quad (2.54)$$

Forholdet mellom spesifikk ledningsevne i bulk og korngrenser kan følgelig uttrykkes ved:

$$\frac{\sigma_{bulk}}{\sigma_{kg}} = \frac{1}{\lambda^*} \int_0^{\lambda^*} \exp\left(\frac{ze\Delta\varphi(x)}{kT}\right) dx \quad (2.55)$$

Ved å bruke den deriverte av likning (2.50) til å foreta variabelskiftet $dx \rightarrow d\Delta\varphi(x)$, kan ledningsevnen relateres til Schottkybarrierehøyden, $\Delta\varphi(0) = \varphi(0) - \varphi(\infty)$. Dette beskriver potensialforskjellen mellom bulk og grenseflaten mellom korngrensekjernen og romladningslaget. Det resulterende integralet har imidlertid ingen analytisk løsning. Det må følgelig forenkles og gir en tilnærmet løsning gitt ved [7]:

$$\frac{\sigma_{bulk}}{\sigma_{kg}} \cong \frac{\exp\left(\frac{ze\Delta\varphi(0)}{kT}\right)}{\left(\frac{2ze\Delta\varphi(0)}{kT}\right)} \quad (2.56)$$

Schottkybarrierehøyden kan dermed beregnes ut ifra forholdet mellom spesifikk ledningsevne i bulk og korngrenser. Merk at antakelsene gjort underveis krever samme dominerende ladningsbærer i de to områdene for at uttrykket skal kunne brukes.

Videre kan likning (2.56) benyttes til å finne et uttrykk for aktiveringsenergien gjennom definisjonen $E_A = -\frac{d\ln(\sigma T)}{d\left(\frac{1}{kT}\right)}$ ²:

$$E_{A,kg} - E_{A,bulk} = (ze\Delta\varphi(0) - kT) \left[1 + \frac{1}{T\Delta\varphi(0)} \frac{d\varphi(0)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right] \quad (2.57)$$

For en konstant konsentrasjon av den dominerende ladningsbæreren, vil $E_{A,bulk}$ kun bestå av mobilitetsentalpien. Aktiveringsenergien i korngrensene vil i tillegg avhenge direkte av Schottkybarrierehøyden samt dens temperaturavhengighet.

² Et plott av $\ln(\sigma T)$ mot $1/T$ gir en rettlinjert funksjon med $-E_A/k$ som stigningstall (se avsnitt 2.3).

3. Litteratur

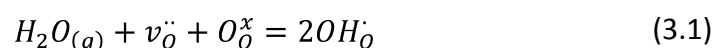
3.1. Høytemperatur protonledere med perovskittliknende struktur

Takahashi og Iwahara [24] var blant de første til å rapportere om protonledningsevne i oksider ved høye temperaturer. Studien fra 1980 viste at SrZrO_3 -baserte perovskitter kunne løse hydrogen i strukturen som protondefekter, og selv ved 1000 °C ble disse protonene funnet å dominere materialets ioniske ledningsevne. Som presentert i oppgavens innledning er det nettopp perovskitter som per i dag framviser de høyeste protonledningsevnene, og akseptordopet jordalkaliecerater og -zirkonater regnes for å være blant de beste kandidatene innen høytemperaturprotonledere.

Transporten av protoner i oksider kan foregå via kjøretøymekanismen, der protonet transporteres som en forbindelse, eller via Grotthussmekanismen, der frie protoner hopper mellom relativt stasjonære oksidioner [4]. For faste stoffer har det vist seg at strukturen til materialet må være forholdsvis åpen for at store ioner skal kunne transporteres. I perovskitter antas følgelig kun Grotthussmekanismen å gi et signifikant bidrag til protontransport [5, 25, 26].

3.2. Hydratisering av perovskitter

Som beskrevet i avsnitt 2.1.4, skjer i hovedsak dannelsen av protondefekter i perovskitter gjennom dissosiativt opptak av vann [3]:

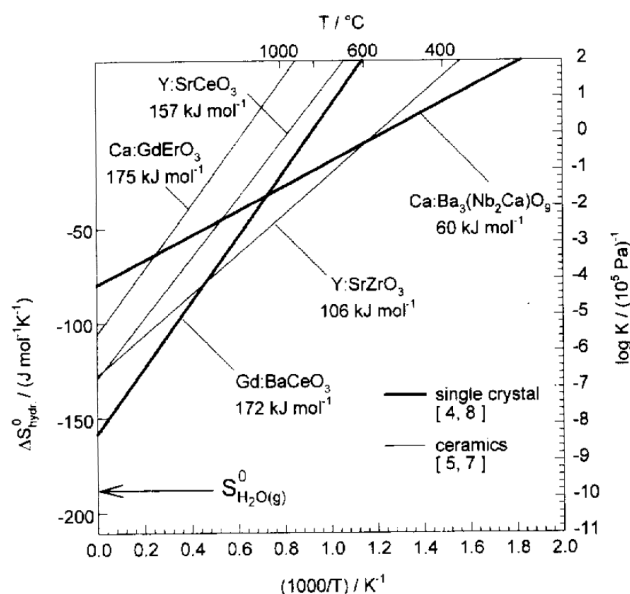


der likevektskonstanten er gitt ved:

$$K_{hydr} = \exp\left(\frac{\Delta S_{hydr}^0}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{hydr}^0}{RT}\right) = \frac{[\text{OH}_{\text{O}}^{\bullet}]^2}{[v_{\text{O}}^{\bullet\bullet}][\text{O}_{\text{O}}^x]p_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.2)$$

De termodynamiske parameterne for denne reaksjonen er viktige, da det er disse som bestemmer konsentrasjonsforholdet mellom protoner og oksygenvakanser i materialet. Reaksjonen er i de fleste tilfeller eksoterm [4], noe som betyr at protoner vil dominere ved lave temperaturer og oksygenvakanser ved høye temperaturer. Studier gjort av Norby og Larring [25] på en rekke perovskitter og oksider av sjeldne jordarter, viser at hydratiseringsentropien tar verdier i området -120 ± 40 J/mol K, en verdi som kan relateres til tapet av ett mol gass. Den observerte hydratiseringsentalpien har derimot vist seg å være mer varierende og vanskelig å korrelere til materialspesifikke parametere. I en artikkel av Kreuer [27] argumenteres det for at

dannelsen av protondefekter vil være mest gunstig for basiske oksider ettersom disse kan danne sterke OH-bindinger. Sammenlikning av hydratiseringsdata for et begrenset utvalg ABO_3 -perovskitter viste også at hydratiseringsentalpien ble mer negativ i rekkefølgen $Sr \rightarrow Ba$ og $Nb \rightarrow Zr \rightarrow (Ce, Er)$, for okkupasjon henholdsvis på A- og B-plass i perovskittstrukturen, det vil si med minkende elektronegativitet på kationen og dermed økende basisitet (se Figur 3.1). Observasjonene ble senere bekreftet i en annen studie av Kreuer [28], der hydratiseringsentalpien for akseptordopede perovskitter ble funnet å avta i rekkefølgen titanater \rightarrow niobater \rightarrow zirkonater \rightarrow stannater \rightarrow cerater, altså med minkende elektronegativitet.



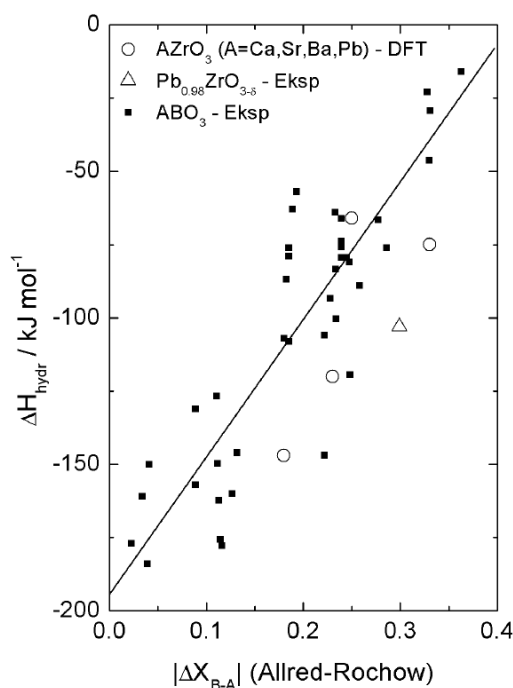
Figur 3.1: Logaritmen til likevektskonstanten for hydratiseringsreaksjonen som funksjon av invers temperatur for ulike perovskitter [27].

Senere fremmet Norby et al. [5] en mer kvantitativ sammenheng, der hydratiseringsentalpien for perovskitter ble foreslått å korrelere med forskjellen i elektronegativitet mellom A- og B-kationen. På bakgrunn av eksperimentelle data for rundt 40 systemer, ble følgende lineære sammenheng funnet:

$$\Delta H(kJ/mol) = 400 \cdot \Delta X_{B-A} - 180 \quad (3.3)$$

der ΔX_{B-A} er forskjellen i Allred-Rochow-elektronegativitet mellom A- og B-kationen. Nylig har imidlertid Bjørheim et al. [29] foreslått en utvidet korrelasjon, der hydratiseringsentalpien settes i sammenheng med absoluttverdien av elektronegativitetsforskjellen. Sammenhengen tilsier at det er mest gunstig å ta opp protoner i perovskitter der A- og B-kationene har sammenliknbare elektronegativitetsverdier.

Kvalitativt forklares korrelasjonen med at lik elektronegativitet på kationene vil gi den høyeste ladningstettheten på oksidionene, noe som gir de mest basiske oksidene og følgelig størst affinitet for protoner. Eksperimentelle verdier for ΔH_{hydr} fra Norby et al. [5] samt eksperimentelle og teoretiske verdier fra Bjørheim [30], er vist i Figur 3.2 sammen med den lineære tilpasningen. Det kan ses at det er en del spredning i resultatene. En mulig forklaring på dette er i følge Bjørheim at hydratiseringsentalpien til en viss grad også korrelerer med Goldschmidts toleransefaktor, som er et mål på strukturens avvik fra den ideelle, kubiske perovskittstrukturen. Ettersom signifikant avvik fra kubisk struktur har vist seg å stabilisere protoniske defekter, finnes muligens en bedre korrelasjon for hydratiseringsentalpien der både elektronegativitetsforskjellen og toleransefaktoren inngår.



Figur 3.2: Eksperimentelle samt teoretiske verdier for hydratiseringsentalpi som funksjon av $|\Delta X_{B-A}|$ for en rekke perovskitter [30].

3.3. Y-dopet BaZrO₃

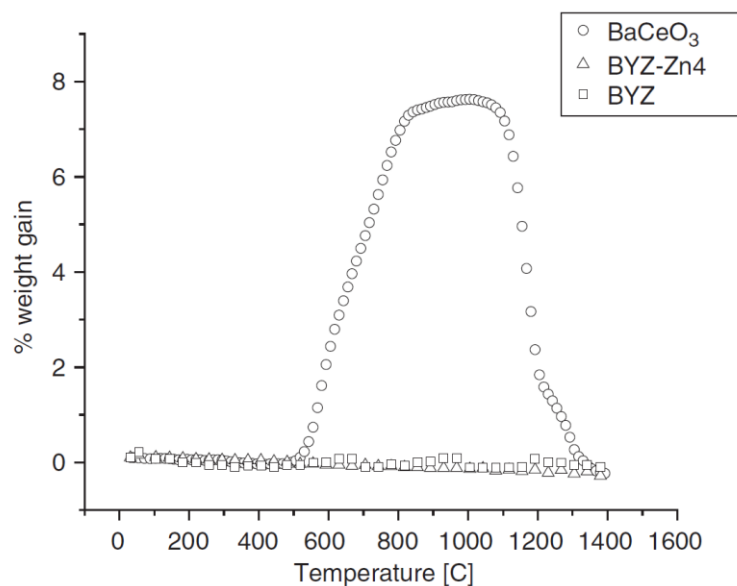
3.3.1. Struktur

Bariumzirkonat dopet med 10 mol% yttrium er rapportert i litteraturen med to ulike symmetrikonfigurasjoner. I 2000 undersøkte Kreuer et al. [31] en rekke sammen-

setninger av Y:BaZrO_3 ved hjelp av røntgendiffraksjon, der akseptorkonsentrasjonen varierte mellom 2 og 25 mol%. For lave Y-verdier ble sammensetningen funnet til å være kubisk, men strukturen viste en økende tetragonal fordreining med økende Y-innhold. For 25 mol% yttrium ble imidlertid en kubisk fase igjen observert. Kreuer konkluderte med at 10 mol% Y-dopet BaZrO_3 er en tetragonal perovskitt med romgruppe $P4mm$. Dette støttes generelt ikke av annen litteratur der $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ rapporteres med kubisk perovskittstruktur [21, 32-34]. Azad et al. [35] undersøkte i 2008 strukturen til 10 mol% Y-dopet BaZrO_3 med en kombinasjon av XRD- og nøytrondiffraksjon. Nøytrondiffraksjon regnes for å være en mer pålitelig metode enn røntgendiffraksjon ved strukturbestemmelse, da nøytroner detekterer lette elementer bedre enn røntgenstråler. I studien ble det funnet at $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, avhengig av syntesemetode og sintringstemperatur, kan bestå av to faser, α og β , der α -fasen har en noe mindre enhetscelle enn β -fasen [35]. Begge fasene ble karakterisert som kubiske med romgruppen $Pm-3m$. Azad et al. argumenterte med at den observerte splittingen av alle toppene i diffraktogrammet sannsynliggjorde tilstedeværelsen av en dobbeltfase og ekskluderte på bakgrunn av dette Kreuers forslag om tetragonal struktur. Tilstedeværelsen av flere kubiske faser har også blitt observert i andre studier for $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [36] og $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ [37]. Nylig undersøkte Duval et al. [38] ulike $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -prøver framstilt via tre forskjellige syntesemetoder. Også i denne studien ble det rapportert om kubisk struktur, men i én av prøvene ble det funnet en tilleggssfase som kunne beskrives som tetragonal.

3.3.2. Stabilitet

Som presentert i innledningen, har det å kombinere høy protonledningsevne med kjemisk stabilitet lenge vært en utfordring [31]. Flere studier antyder, som nevnt, at protondefekter stabiliseres bedre i basiske oksider. Stabiliteten mot sure gasser som CO_2 og SO_3 vil imidlertid samtidig avta. Eksempelvis har elektrolyttmaterialer basert på BaCeO_3 høy ledningsevne, men er ikke stabile i CO_2 -holdige atmosfærer under 800°C [39]. Y:BaZrO_3 kombinerer imidlertid god ledningsevne med kjemisk stabilitet på en unik måte [3, 19, 40]. I Figur 3.3 vises resultatet fra en termogravimetrisk analyse gjort av Babilo og Haile [41] i CO_2 -holdig atmosfære på BaCeO_3 og to ulike BaZrO_3 -forbindelser. Mens en kraftig vektøkning ble observert for BaCeO_3 fra $\sim 600^\circ\text{C}$, ble det ikke registrert noe tilsvarende for zirkonatforbindelsene. Vektøkningen ble av forfatterne antatt å skyldes dannelsen av BaCO_3 som et resultat av reaksjonen mellom BaCeO_3 og CO_2 .



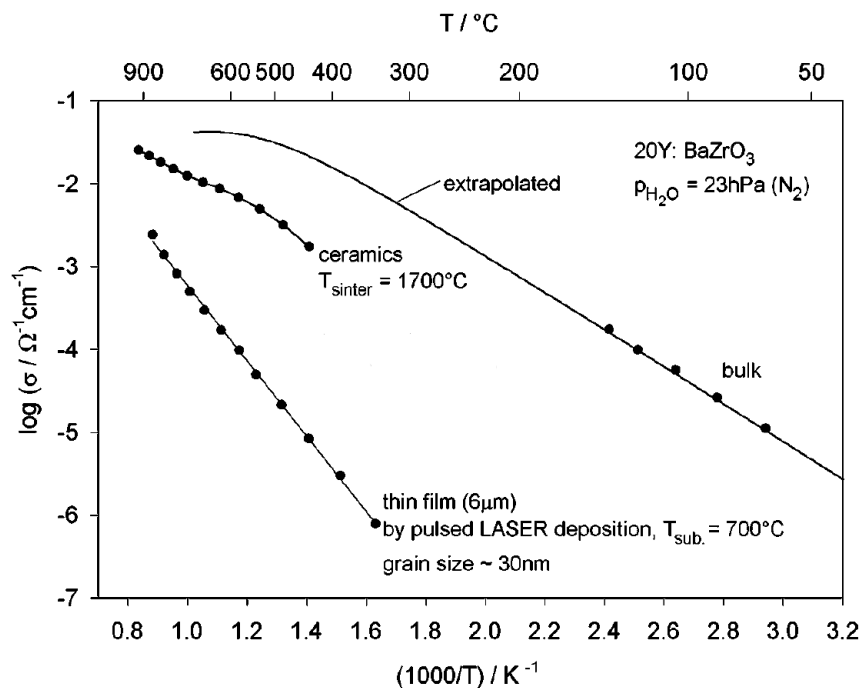
Figur 3.3: Termogravimetrisk analyse av $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BYZ), $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ tilsatt 4 mol% ZnO (BYZ-Zn4) og BaCeO_3 i CO_2 -holdig atmosfære [41].

3.3.3. Ledningsevne

De første ledningsevnestudiene gjort på akseptordopet BaZrO_3 tidlig på 1990-tallet, viste tilsynelatende at dette materialet ikke kunne framvise samme høye protonledningsevne som andre alkaliske perovskitter [42, 43]. Selv om oppgitte verdier for dopet BaZrO_3 varierte med over to størrelsesordener, var det enighet om at ledningsevnen ikke var høyere enn $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ S/cm}$ ved 600 °C [44]. Forståelsen av egenskapene til bariumzirkonat ble imidlertid vesentlig endret i 1999, da Kreuer for første gang kunne rapportere om høy protonledningsevne i yttriumdopet BaZrO_3 [28]. Basert på impedansspektroskopi gjort ved lave temperaturer, ble bulkledningsevnen funnet til å være $\sim 7 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ ved bare 150 °C.

Den tidligere feiltolkningen av ledningsevnen i BaZrO_3 , kommer av at de begynnende ledningsevнемålingene ble gjort ved høye temperaturer, der kun den totale motstanden til materialet kan observeres [3]. Ved å gjøre impedansspektroskopi ved lavere temperatur, eller måle på en énkrySTALL, er det imidlertid mulig å skille mellom ledningsevnebidragene fra bulk og korngrenser. I perovskitter med relativt høy protonledningsevne, viser det seg at korngrensene ofte er forholdsvis resistive [5]. I en prøve med mange korngrenser vil dermed den totale korngrensemotstanden være høy og muligens dominere den observerte totalledningsevnen. Spesielt gjelder dette for BaZrO_3 . I tillegg til en svært høy spesifikk korngrensemotstand [3, 34], er materialet vanskelig å bearbeide [38, 41], noe som ofte fører til at syntetiserte prøver har små korn og dermed en høy tetthet av korngrenser. I fravær av impedansmålinger ved

temperaturer der bulk- og korngrensebidragene kan separeres fra hverandre, ble den lave totalledningsevnen dermed feilaktig tilskrevet bulkegenskapene til akseptordopet BaZrO_3 . Dette illustreres i Figur 3.4 der bulkledningsevnen til BaZrO_3 dopet med 20 mol% Y sammenliknes med totalledningsevnen til to polykrystallinske prøver.



Figur 3.4: Bulkledningsevnen og den totale ledningsevnen til Y-dopet BaZrO_3 som funksjon av invers temperatur. Modifisert fra [3].

Resultatene til Kreuer ble raskt bekreftet av Bohn og Schober [45] som studerte $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ved hjelp av impedansspektroskopi. For bulkledningsevnen ble det observert en endring i aktiveringsenergien ved temperaturer rundt 300 °C, noe som ble tilskrevet tap av protoner. Basert på antakelsene om at protonledningsevnen var dominerende og at protonkonsentrasjonen var konstant for temperaturer < 275 °C, ble en aktiveringsenergi på $0,44 \pm 0,01$ eV funnet for bulktransport av protoner. Dette gav en av de høyeste protonmobilitetene noen gang rapportert for et protonledende oksid. Verdien ble kort tid etter bekreftet av Kreuer et al. [31] som ved termogravimetrisk analyse fant en aktiveringsenergi på 0,43 eV. Senere er denne verdien blitt bekreftet av flere andre forskningsgrupper [33, 44, 46]. Iguchi et al. [21] rapporterte imidlertid om en aktiveringsenergi for bulktransport i $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ på 0,31–0,36 eV. Den noe lavere verdien ble av forfatterne begrunnet med at symmetrien til yttriumdopet bariumzirkonat i litteraturen er rapportert til å være tetragonal, mens deres prøver var kubiske. I litteraturen rapporteres det imidlertid oftest om kubisk

symmetri (se avsnitt 3.3.1), så dette kan trolig ikke forklare den lavere aktiverings-energien.

Bohn og Schober [45] undersøkte også aktiveringsenergien for transport på tvers av korngrensene. Basert på impedansspektroskopi gjort ved temperaturer $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, ble denne bestemt til 0,7-0,8 eV, altså mye høyere enn verdien funnet for bulktransport av protoner. Studien demonstrerte ytterligere at den totale korngrenseledningsevnen økte med økende protonopptak i temperaturintervallet $150\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$, hvilket ble antatt å indikere dominerende protonledningsevne under fuktige betingelser. I tørr atmosfære ble imidlertid korngrenseledningsevnen funnet å være dominert av elektronhull.

Videre undersøkte Bohn og Schober [45] p_{O_2} -avhengigheten til bulkledningsevnen for temperaturene 500, 600 og $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Da det nevnes i artikkelen at dekonvoluttering av impedansdataene ikke var mulig over $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, er det imidlertid uklart hvordan bulkledningsevnen har blitt ekstrahert for de høyeste temperaturene. Det er mulig at totalledningsevnen her er antatt å være begrenset av bulkledningsevnen, basert på det faktum at aktiveringsenergien for korngrenseledningsevne er høyere enn for ledning gjennom bulk. Ved høye temperaturer vil dermed bulk- og korngrensebidragene nærme seg hverandre, og totalledningsevnen vil etter hvert domineres av transportegenskapene til bulk. Resultatene fra studien er vist i Figur 3.5, der det kan ses at ledningsevnen i fuktig atmosfære ble funnet til å være forholdsvis uavhengig av p_{O_2} (merk at grafen ikke har logaritmiske akser). Fra dette ble det antatt at ionisk ledningsevne dominerer over hele p_{O_2} -skalaen. I tørr atmosfære ble det imidlertid observert en økning i ledningsevne for høye oksygenpartialtrykk, noe som ble antatt å indikere hullledningsevne i henhold til likningen:

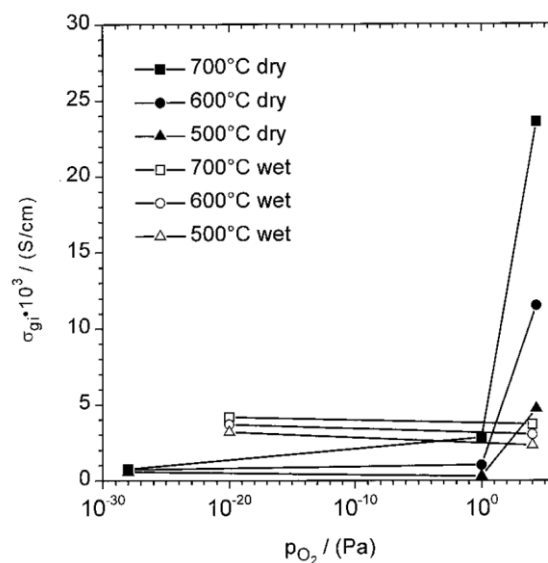
$$O_O^x + 2h^{\cdot} = v_O^{\cdot} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \quad (3.4)$$

Ved lave p_{O_2} ble det ikke observert noen tilsvarende økning i ledningsevne, og det ble konkludert med at elektronisk ledningsevne kan neglisjeres (jf. likning (2.2)). Liknende observasjoner ble også gjort i en annen studie av Schober og Bohn [32]. Basert på transporttallmålinger ble det konkludert med at hullledningsevne, under oksiderende betingelser, undertrykker konsentrasjonen av protoner. Under reduserende betingelser ($p_{O_2} < 1 \cdot 10^{-5}\text{ atm}$) ble derimot $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ funnet til å være en nærmest perfekt protonleder i temperaturintervallet $250\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

I Tabell 3.1 listes dominerende positive ladningsbærere for ledningsevnen i bulk og korngrenser i $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for ulike atmosfærer og temperaturer. Tabellen er basert på konklusjonene fra impedansspektroskopistudien gjort av Bohn og Schober [45].

Tabell 3.1: På bakgrunn av studien gjort av Bohn og Schober [45], er ladningsbærere dominerende for ledningsevnen i bulk og korngrenser i $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ listet for ulike atmosfærer og temperaturer.

Atmosfære	Bulk		Korngrense
	500–700 °C	< 500 °C	< 500 °C
Oksiderende, tørr	h^{\cdot}	$v_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$	h^{\cdot}
Oksiderende, fuktig	$\text{OH}_{\text{O}}^{\cdot}$	$\text{OH}_{\text{O}}^{\cdot}$	$\text{OH}_{\text{O}}^{\cdot}$
Reduserende, tørr	$v_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$	-	-
Reduserende, fuktig	$\text{OH}_{\text{O}}^{\cdot}$	-	-

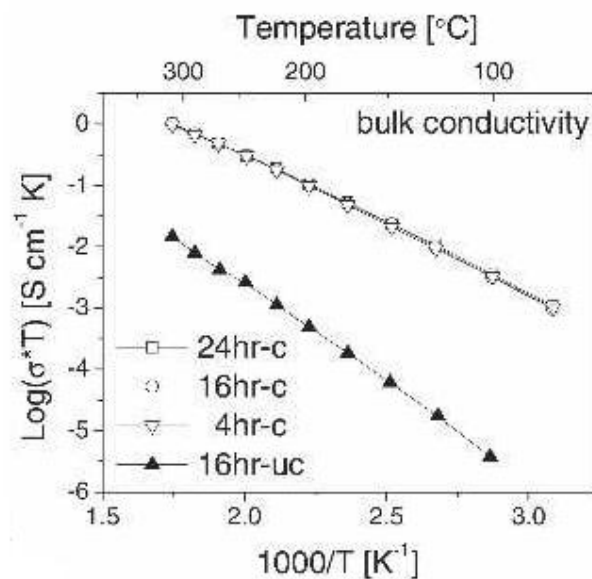


Figur 3.5: Bulkledningsevne i $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ som funksjon av p_{O_2} for ulike temperaturer [45].

Etter at høy protonledningsevne ble funnet i akseptordopet bariumzirkonat, er en rekke studier blitt gjennomført på dette materialet. Som påpekt av Babilo et al. [44] er det imidlertid store variasjoner i de rapporterte ledningsevnene. Dette vises i Tabell 3.2 der ledningsevneverdier for Y-dopet BaZrO_3 hentet fra litteraturen er listet (verdier som ikke har noen oppgitt referanse, er hentet fra studien gjort av Babilo et al. [44] der tidligere rapporterte ledningsevneverdier ble oppsummert).

Kreuer kommenterte problemet med manglende reproducerbarhet allerede i 2003 [3] og mente da at dette var knyttet til avdampning av bariumoksid ved høye sintringstemperaturer. Babilo et al. [44] gjennomførte på bakgrunn av de varierende resultatene en studie der prøveprepareringens sammenheng med materialets observerte ledningsevne ble studert. For å undersøke sintringsmetodens effekt på ledningsevnen, ble det syntetisert to sett med prøver, der det ene settet ble sintret

innpakket i pulver ($\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ + ca. 10 vektprosent BaCO_3), mens det andre settet ble sintret uten tildekning. Sintringen ble gjort på 1600 °C under oksygenfluks med varighet på mellom 4 og 24 timer. Kjemisk analyse foretatt med mikrosonde viste at prøvene som var blitt sintret uten tildekning hadde et underskudd av barium. Fra litteraturen er det et velkjent problem at flyktig bariumoksid damper av under syntese av bariumholdige perovskitter [44, 47, 48], og for akseptordopet BaCeO_3 har tidligere studier vist at bariumunderskudd kan redusere ledningsevnen med en faktor på rundt 3 [47]. I studien gjort av Babilo et al. [44] ble det imidlertid funnet at et bariumunderskudd på bare 3-4 mol% gav en totalledningsevne som var to størrelsesordener lavere enn en prøve med støkiometrisk komposisjon. Den store effekten av bariumtap på ledningsevnen kan ses i Figur 3.6, der bulkledningsevnen for fire av prøvene er plottet mot invers temperatur. Ved 100 °C ble bulkledningsevnen til prøven sintret uten tildekning funnet å være nesten tre størrelsesordener lavere enn for prøvene som ble sintret omgitt av pulver. Fra dette ble det konkludert at ulik prøvepreparering høyst sannsynlig bidrar betraktelig til det avviket som er å finne i litteraturen. En reduksjon i ledningsevnen som følge av bariumtap er også observert av Iguchi et al. [21].



Figur 3.6: Bulkledningsevne for $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Sintringstiden samt om prøven var tildekket ("c") eller ikke ("uc") under sintring er markert i figuren [44].

Tabell 3.2: Rapporterte ledningsevner for $Y:BaZrO_3$. Bulkledningsevne henviser til ledning innad i kornene, mens totalledningsevne henviser til ledning gjennom både korn og korngrenser.

Sammensetning	Sintring	Ledningsevne [S/cm]	Temperatur [°C]	Atmosfære	Ref
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	1800 °C, 5 t	$1,1 \cdot 10^{-3}$ (total)	600	Fuktig ³ H ₂ ($p_{H_2O} = 0,017$ atm)	
$BaZr_{0.93}Y_{0.07}O_{3-\delta}$	1700 °C, 1 t	$5 \cdot 10^{-4}$ (total)	600	Fuktig luft ⁴	
$BaZr_{0.93}Y_{0.07}O_{3-\delta}$	1650 °C, 10 t	$4,2 \cdot 10^{-3}$ (total)	600	Fuktig luft	
$BaZr_{0.93}Y_{0.07}O_{3-\delta}$	1650 °C, 10 t	$3,8 \cdot 10^{-3}$ (total)	600	Fuktig N ₂	
$BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-\delta}$	1700 °C, 20 t	$1,6 \cdot 10^{-3}$ (total)	600	Fuktig N ₂	
$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	1600 °C, 24 t	$7,9 \cdot 10^{-3}$ (total)	600	Fuktig N ₂ ($p_{H_2O} = 0,031$ atm)	[44]
$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$	1600 °C, 24 t	$1 \cdot 10^{-2}$ (total)	450	Fuktig N ₂ /Ar ($p_{H_2O} = 0,031$ atm)	[46]
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	1400 °C, 10 t	$1,3 \cdot 10^{-6}$ (bulk)	605	Fuktig N ₂	[43]
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	1715 °C, 30 t	$3,0 \cdot 10^{-3}$ (bulk)	600	Fuktig luft	
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	1400 °C	$2,8 \cdot 10^{-4}$ (bulk)	600	Fuktig Ar-5 % H ₂ ($p_{H_2O} = 0,03$ atm)	
$BaZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$	1800 °C, 20 t	$1 \cdot 10^{-2}$ (bulk)	600	Fuktig luft	[49]
$BaZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\delta}$	1800 °C, 200t	$6 \cdot 10^{-4}$ (bulk)	600	Fuktig luft	[49]
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	1720 °C, 24 t	$4,6 \cdot 10^{-3}$ (bulk)	600	Fuktig O ₂	[33]
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	1800 °C, 20 t	$1 \cdot 10^{-3}$ (bulk)	300	Fuktig luft	[34]
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$	1800 °C, 20 t	$6 \cdot 10^{-4}$ (bulk)	300	Fuktig luft	[21]
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (1)	1720 °C, 24 t	$2,5 \cdot 10^{-4}$ (bulk)	300	Fuktig O ₂	[38]
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (2)	1720 °C, 24 t	$6,3 \cdot 10^{-8}$ (bulk)	300	Fuktig O ₂	[38]

(1): Prøven ble framstilt ved faststoffmetode

(2): Prøven ble framstilt ved spray pyrolyse

I følge studien til Babilo et al. [44], kunne reproducerbare ledningsevneresultater produseres uavhengig av syntesemetode. Både faststoffmetode og våtkjemisk syntese var egnet så lenge kornstørrelsen til pulveret lå i området 50 til 100 nm før komprimeringen. I en studie av Duval et al. [38] ble det imidlertid funnet at bulkledningsevnen til $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ varierte over nesten fire størrelsesordener avhengig av syntesemetode og sintringstemperatur. Ledningsevnen var høyest for prøver syntetisert via faststoffmetoden med påfølgende sintring på høy temperatur (1720 °C). Variasjonen til bulkledningsevnen ble satt i sammenheng med den observerte endringen i enhetscelleparameteren; ledningsevnen var jevnt over høyere

³ Dersom annet ikke spesifiseres, vil fuktige gasser være gasser med et vanndamppartialtrykk på 0,025 atm

⁴ Luft tilsvarer et oksygenpartialtrykk på tilnærmet 0,21 atm

for større enhetsceller. Som nevnt i avsnitt 3.3.1, ble det i en studie av Azad et al. [35] funnet at $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kan bestå av to faser, α og β , der β -fasen har en noe større enhetscelle. Ledningsevнемålinger viste i tillegg at prøver som inneholdt β -fasen hadde én størrelsesorden høyere bulkledningsevne enn prøver som kun besto av α -fasen. Forholdet mellom de to fasene ble funnet å være avhengig av syntesemetode og sintringstemperatur, og resultatene indikerte at α -fasen *"dominates in better equilibrated samples, e.g. with 2-stage sintering"*. Det antas at forfatterne her mener at α -fasen er mer termodynamisk stabil, men at treg kinetikk hindrer dannelsen av denne fasen. To sintringer vil da kunne gi en større andel av den termodynamisk stabile α -fasen. Fra studien [35] ble det konkludert med at variasjonene i rapporterte ledningsevner kan forklares med at ulike syntesemetoder gir ulikt forhold mellom α - og β -fasen i prøvene og dermed ulik ledningsevne.

Det har også vært noe uoverensstemmelse i litteraturen angående hydratiseringsentalpi, ΔH_{hydr}^0 , og hydratiseringsentropi, ΔS_{hydr}^0 . Basert på hydratiseringsisobarer oppnådd ved termogravimetrisk måling ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,023 \text{ atm}$), beregnet Kreuer [28] hydratiseringsentalpien og -entropien for 10 mol% Y-dopet BaZrO_3 til henholdsvis $-75,7 \text{ kJ/mol}$ og $-86,2 \text{ J/mol K}$. Dette ble bekreftet av Schober og Bohn [32] som rapporterte $\Delta H_{hydr}^0 = -74 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ og $\Delta S_{hydr}^0 = -87 \pm 10 \text{ J/mol K}$. Verdiene ble senere reproduisert i en annen studie av Kreuer et al. [31] der dopingkonsentrasjonens påvirkning på hydratiseringsenergien ble studert. For 10 mol% Y-doping ble ΔH_{hydr}^0 og ΔS_{hydr}^0 funnet til å være henholdsvis $-79,4 \text{ kJ/mol}$ og $-88,8 \text{ J/mol K}$. I en studie av Yamazaki et al. [50] ble imidlertid hydratiseringsentalpien for $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ rapportert til å være $-22 \pm 1 \text{ kJ/mol}$ og hydratiseringsentropien bestemt til $-39 \pm 1 \text{ J/mol K}$. Avviket fra tidligere publiserte data forklares i artikkelen ut ifra hvilket temperaturintervall som er blitt lagt til grunn for beregningene. Både Kreuer et al. samt Schober og Bohn beregnet de termodynamiske parameterne basert på temperaturer mellom ca. 500 og 900 °C, mens det i denne studien ble benyttet temperaturer under 500 °C. Yamazaki et al. påpekte at det ved høye temperaturer vil være umulig å vite om vektforskjellene observert under termogravimetrisk måling skyldes hydratisering, og dermed endringer i protonkonsentrasjonen, eller en oksidering av oksygenvakanser, og dermed dannelsen av hull, gjennom likevekten gitt i likning (3.4). I studien ble det funnet at en Arrheniusrepresentasjon av likevektskonstanten var lineær bare for temperaturer $< 500 \text{ °C}$. Det ble dermed konkludert med at en neglisjerbar konsentrasjon av hull, kun kan antas ved lave temperaturer. Kjølseth et al. [51] stiller seg imidlertid kritiske til de lave verdiene funnet for ΔH_{hydr}^0 og ΔS_{hydr}^0 . I en nylig studie ble hydratiseringsentalpien for $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ undersøkt i temperaturintervallet 300–900 °C ved hjelp av parallelle kalorimetrimålinger og termogravimetrisk måling. ΔH_{hydr}^0 ble funnet å være uavhengig av temperatur og ble bestemt til $-81 \pm 4 \text{ kJ/mol}$, i overensstemmelse med majoriteten av rapporterte

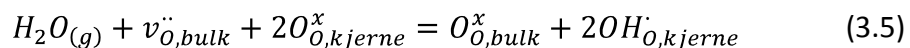
hydratiseringsentalpier for Y-dopet BaZrO_3 . Kjølseth et al. påpekte at elektronhull, som et resultat av det store båndgapet til BaZrO_3 , ikke vil være tilstede i mengder sammenliknbart med oksygenvakanser og protoner, og at oksidasjon dermed ikke burde påvirke de termogravimetriske målingene av hydratiseringsparameterne. Målingene ble i tillegg gjort i nitrogen, noe forfatterne mener utelukker muligheten for oksidasjon av oksygenvakanser.

Korngrenser i Y-dopet BaZrO_3

Dårlige sintringsegenskaper kombinert med høy spesifikk korgrensemodstand resulterer i en lavere totalledningsevne for Y: BaZrO_3 enn forventet ut ifra bulk-egenskapene, og dette hindrer den praktiske anvendelsen av materialet. Kreuer et al. [3] begrunnet den høye spesifikke motstanden med korngrensens reduserte symmetri og mente at dette førte til lavere protonmobilitet og -konsentrasjon i disse områdene. Nyere forskning har senere argumentert for at ledningsevnen på tvers av korngrensene bestemmes av såkalte romladningslag, og at det dermed er defektenes konsentrasjonsprofiler som er avgjørende for korngrenseledningsevnen (se avsnitt 2.5). Flere eksperimentelle studier gjort på høyresistive korngrenser i oksidionledere, underbygger denne romladningseffekten som forklaringsmodell [52]. Spesielt undersøkte Guo og Waser [7, 22] de intrinsiske korngrenseegenskapene til Y-dopet ZrO_2 og Gd-dopet CeO_2 . Her ble det blant annet observert at di- og trivalente dopantioner, som for eksempel $\text{Y}_{\text{Zr}}^{\prime}$, akkumuleres i korngrenseområdene, mens dette ikke var tilfellet for tetra- og pentavalente dopanter som $\text{Nb}_{\text{Zr}}^{\cdot}$. Dette ble av forfatterne tolket som en indikasjon på en positiv korngrensekjerne. På grunn av strukturforskjellene mellom bulk og korngrensekjernen, antas oksygenvakanser å være mer termodynamisk stabile i kjernen. Korngrensekjernens positive ladning ble derfor antatt å skyldes et overskudd av oksygenvakanser. I tillegg ble det for Y- og Ti-dopet ZrO_2 observert at korngrensehalvsirkelen, synlig i impedansspekteret under oksiderende betingelser, forsvant i reduserende atmosfære. Den drastiske effekten på korngrenseledningsevnen ble her antatt å skyldes akkumulering av elektroner i romladningslaget, som følge av en positiv korngrensekjerne [22]. Videre ble eksistensen av romladningslagene forsøkt påvist ved å sette på en likespenning over prøvene som ble undersøkt. Uten et pålagt spenningsfelt vil de to romladningslagene være symmetriske. Under en påsatt likespenning vil imidlertid potensialet i romladningslaget på den ene siden av kjernen øke, mens potensialet på den andre siden minker, noe som gir opphav til en ikke-lineær elektrisk korngrenserespons. For påsatte likespenninger over ~ 3 V, viste resultatene tydelige fordreininger av den tidligere symmetriske korngrensehalvsirkelen i impedansspekteret, og en klar ikke-lineær oppførsel i plottet av strøm mot spenning kunne observeres.

Romladningslagenes påvirkning på korngrenseledningsevnen er i mindre grad studert for protonledere, men segregering av akseptordopanter er også observert for $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ [21, 53]. I tillegg tyder forsøk gjort av Kjølseth et al. [8] på at romladningslag eksisterer samt påvirker ledningsevnen i $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Både akkumulering av Y i korngrensene og en n-type korngrenseledningsevne under reduserende betingelser kunne observeres, hvilket tyder på at korngrensekjernene er positivt ladet også i protonledere.

Kjølseth et al. beregnet videre Schottkybarrierehøyder i tørr og fuktig oksygen ved ulike temperaturer. Basert på Mott-Schottky-approksimasjonen, beskrevet i avsnitt 2.5., ble potensialforskjellen mellom kjerne og bulk funnet å være størst for fuktig atmosfære ved både 200, 250 og 300 °C. Forskjellen i Schottkybarrierehøyde ble foreslått å være et resultat av en endring i korngrensekjernens ladning. Basert på antakelsen om at oksygenvakanser stabiliseres i kjernen, ble følgende defektreaksjon for hydratiseringen foreslått, der bulkvakanser fylles framfor vakanser i korngrensekjernen:



Protonene ble antatt å være stabile i kjernen ettersom disse kan tenkes ytterligere å redusere energiforskjellen mellom korngrensekjernen og bulk ved å protonere ustabile oksidioner i kjernen.

Den beregnede Schottkybarrierehøyden ble videre benyttet til å finne prøvens effektive korngrensetykkelse, det vil si den dobbelte lengden av romladningslaget gitt ved likning (2.51). I motsetning til selve korngrensekjernen, som normalt er 1 nm tykk, er den effektive korngrensetykkelsen funnet å kunne være opp til 140 nm [7]. I studien til Kjølseth et al. ble den effektive korngrensetykkelsen beregnet til 8-10 nm ved 250 °C i fuktig oksygen.

For å kunne oppnå en høyere totalledningsevne i Y-dopet BaZrO_3 , må enten de intrinsiske transportegenskapene til korngrensene forbedres, eller tettheten av korngrenser må reduseres via økt kornvekst. Ettersom årsaken til den høye korngrensemotstanden per i dag ikke er kjent, og transportmekanismen til protoner gjennom korngrenser ikke er fullstendig forstått, finnes det ingen kjent metode for å redusere den høye motstanden. I en studie gjort av Furøy et al. [54] ble det funnet at korngrensemotstanden mot protontransport i bariumbaserte perovskitter er mindre i materialer med høyere elektronisk ledningsevne. Om dette skyldes bedre sintringsegenskaper, som dermed fører til større korn og en lavere korngrensetetthet i prøvene, eller en intrinsisk forskjell i korngrenseegenskapene til materialet, kommenteres ikke. Som presentert innledningsvis, indikerer imidlertid upubliserte resultater at delvis substitusjon med Pr øker den spesifikke korngrenseledningsevnen

til BaZrO_3 [6]. Samtidig har BaPrO_3 gode sintringsegenskaper [55], noe som kan resultere i både tettere prøver og større korn.

Muligheten for å sammenlikne studier gjort på korngrenseledningsevnen i BaZrO_3 vanskeliggjøres av at de fleste forskningsgrupper rapporterer den totale korngrenseledningsevnen, $\sigma_{\text{kg,tot}}$, og ikke spesifikke data. Ettersom $\sigma_{\text{kg,tot}}$ avhenger direkte av korngrensetettheten, vil de observerte resultatene dermed avhenge av eksperimentelle parametere som påvirker prøvens mikrostruktur. Som tidligere påpekt av Kjølseth [56], eksisterer det kun noen få studier der spesifikk korngrenseledningsevne, σ_{kg} , rapporteres. Babilo et al. [44] gjorde impedansspektroskopi ved lave temperaturer og benyttet mursteinsmodellen (se avsnitt 2.4.4) til å beregne spesifikk korngrenseledningsevne for $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Ved 300 °C ble σ_{kg} bestemt til $4,4 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ i fuktig N_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,031 \text{ atm}$), over to størrelsesordener lavere enn bulkledningsevnen. Aktiveringsenergien for protontransport gjennom korngrensene ble videre bestemt til $0,71 \pm 0,02 \text{ eV}$. Dette samsvarer med resultatene rapportert av Bohn og Schober [45] og senere av Kjølseth et al. [8]. I en studie gjennomført av Iguchi et al. [34], ble det imidlertid observert en kraftig reduksjon i aktiveringsenergien med økende dopantkonsentrasjon. Mens den for $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ble funnet til å ligge mellom 0,76 og 0,78 eV, ble verdien for $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ rapportert til å være 0,46 eV (fuktig luft). Observasjonene ble forklart ut ifra en romladningsmodell der den positive korngrensekjernen ble antatt å kompenseres av negative Y-defekter, slik at potensialforskjellen mellom korngrensekjernen og bulk ble redusert. Segregering av yttrium i korngrensene ble imidlertid ikke observert, noe forfatterne mente skyldtes begrensningene på STEM-EDS-utstyret. I fuktig Ar økte aktiveringsenergien til 0,74 eV. Dette ble tilskrevet en økning i konsentrasjonen av oksygenvakanser som igjen ble antatt å føre til en mer positiv korngrensekjerne. Reduserende atmosfære vil imidlertid føre til en økning av oksygenvakanser også i bulk. Det kan derfor diskuteres om potensialforskjellen mellom kjerne og bulk vil øke så mye at aktiveringsenergien går fra 0,46 til 0,74 eV. Som tidligere nevnt er rapporterte aktiveringsenergier for bulktransport fra den samme studien lavere enn andre rapporterte bulkverdier.

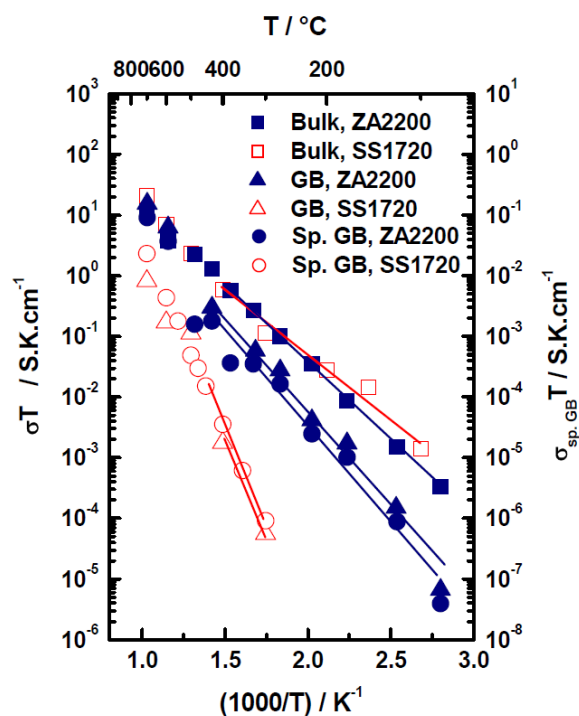
I en annen studie av Iguchi et al. [21] ble den spesifikke korngrenseledningsevnen, basert på mursteinsmodellen, beregnet til $4 \cdot 10^{-6} \text{ S/cm}$ ved 300 °C og $2 \cdot 10^{-5} \text{ S/cm}$ ved 400 °C i fuktig luft. Disse verdiene stemmer godt overens med observasjonene gjort av Babilo et al. [44]. Videre ble det funnet en noe økt konsentrasjon av yttrium i korngrensene, og tendensen til akkumulering økte med økende dopantkonsentrasjon i prøven. I tillegg ble det observert at både σ_{bulk} og σ_{kg} avtok med økende sintringstid. Bariumunderskudd ble påvist både i korngrenser og bulk for prøver med lavere ledningsevne, men ingen konsentrasjonsforskjeller ble funnet mellom korngrenseområder og resten av materialet. I artikkelen brukes både den økte yttriumkonsentrasjonen og bariumunderskuddet som indikasjoner på at protontransporten

gjennom korngrensene påvirkes av en positiv korngrensekjerne med tilhørende romladningslag. En positiv kjerne vil kunne føre til en akkumulering av negative defekter som Y_{Zr}' . Et bariumunderskudd ble derimot observert i like stor grad over hele prøven, og bulkledningsevnen og den spesifikke korngrenseledningsevnen påvirkes begge av underskuddet. Forfatterne har i tillegg feilaktig tilskrevet vakans på bariumplass en effektiv ladning på +4 og ikke -2, som er korrekt. Et bariumunderskudd i korngrensene skulle da, i følge romladningsteorien, føre til økt ledningsevne ettersom negative bariumvakanser, på samme måte som yttriumdefekter, kan kompensere for den positive ladningen i kjernen. Romladningsteori kan dermed ikke forklare sammenhengen mellom bariumtap og reduksjonen i σ_{kg} .

Spesifikk korngrenseledningsevne ble også studert av Duval et al. [33]. For å undersøke sintringstemperaturens effekt på korngrenseledningsevnen, ble en prøve sintret på 1720 °C sammenliknet med en prøve som i tillegg var varmebehandlet på 2200 °C. Ved lave temperaturer viste resultatene at σ_{kg} for den varmebehandlede prøven var mer enn to størrelsesordener høyere enn for prøven sintret på 1720 °C, mens bulkledningsevnen var nærmest uforandret ved alle temperaturer (se Figur 3.7). Den spesifikke korngrenseledningsevnen blir i artikkelen beregnet ved hjelp av mursteinsmodellen, men forholdet mellom bulk- og korngrensekapasitansen antas å være fast. Denne antakelsen resulterer i en spesifikk korngrenseledningsevne som er like høy som bulkledningsevnen for temperaturer over ~500 °C. I følge mursteinsmodellen er det imidlertid i slike tilfeller ikke mulig å observere to separate halvsirkler i Nyquistdiagrammet, og den spesifikke korngrenseledningsevnen kan dermed ikke beregnes [20]. Dette indikerer at det ikke kan antas et konstant forhold mellom bulk- og korngrensekapasitansen i dette tilfellet. Verdiene for σ_{kg} beregnet ved lave temperaturer, der både bulk- og korngrensekapasitansen kan ekstraheres, bør derimot være korrekte, og det kan ses i Figur 3.7 at den varmebehandlede prøven har en betydelig høyere korngrenseledningsevne enn prøven sintret på 1720 °C. I studien foreslås det at varmebehandlingen kan ha ført til krystallografiske endringer i korngrensene, eller muliggjort diffusjon av eventuelle blokkerende urenheter og faser fra korngrensene og inn i bulk, som dermed lettet transporten gjennom korngrensene. Ingen sekundærfaser ble imidlertid funnet i korngrensene, verken for prøven sintret på 1720 °C eller den varmebehandlede prøven, men dette utelukker i følge forfatterne ikke muligheten for at urenheter kan være tilstede i små mengder. Resultatene lar seg heller ikke forklare av den påståtte eksistensen av to ulike faser i $Y:BaZrO_3$, α og β , med ulik enhetscellestørrelse og ledningsevne. Som nevnt tidligere, indikerte studien til Azad et al. [35] at den mest termodynamisk stabile fasen også hadde lavest ledningsevne. Den sintrende og varmebehandlede prøven burde dermed ha mer av denne fasen enn prøven syntetisert via konvensjonelle metoder. Kjølseth et al. [8] har påpekt at det ved 2200 °C kan tenkes å foregå en omfordeling av kationer i materialet

som muligens kan forklare de observerte resultatene. Kationdiffusjon vil i følge romladningsmodellen føre til at yttriumdefekter akkumuleres ved korngrenseområdene, noe som medfører en utjevning av potensialforskjellen mellom bulk og korngrensekjernen. I studien gjort av Duval et al. [33] sies det dog ingenting om akkumulering av dopantioner i korngrenseområdene, til tross for at begge prøvene ble undersøkt med SEM og TEM for om mulig å påvise sekundærfaser i korngrensene.

I studien gjort av Duval et al. [33] ble σ_{kg} for prøven sintret på 1720 °C bestemt til $1,6 \cdot 10^{-7}$ S/cm ved 300 °C og $5,9 \cdot 10^{-6}$ S/cm ved 400 °C i fuktig O₂. Ettersom det også for denne prøven ble antatt å være et fast forhold mellom bulk- og korngrensekapasitansen, kan disse resultatene være noe usikre. Verdien beregnet ved 300 °C er imidlertid sammenliknbar med resultatene rapportert av Kjølseth et al., der en spesifikk korngrenseledningsevne på $1 \cdot 10^{-7}$ S/cm og $2 \cdot 10^{-8}$ S/cm ble funnet ved 300 °C i fuktig O₂ for prøver sintret ved henholdsvis "spark plasma" og "hot pressing".



Figur 3.7: Bulkledningsevne, total- og spesifikk korngrenseledningsevne som funksjon av invers temperatur for prøve sintret på 1720 °C (SS1720) og prøve varmebehandlet på 2200 °C (ZA2200) [57].

I Tabell 3.3 oppsummeres rapporterte verdier for den spesifikke korngrenseledningsevnen i Y-dopet BaZrO₃. Som for bulkledningsevnen varierer de rapporterte resultatene over flere størrelsesordener.

Tabell 3.3: Oversikt over rapporterte verdier for spesifikk korngrenseledningsevne i Y-dopet BaZrO₃.

Sammensetning	Sintring	Ledningsevne [S/cm]	Temperatur [°C]	Atmosfære	Ref
BaZr _{0.8} Y _{0.2} O _{3-δ}	1600 °C, 24 t	$4,4 \cdot 10^{-6}$	300	Fuktig N ₂ ($p_{H_2O}=0,031$ atm)	[44]
BaZr _{0.9} Y _{0.2} O _{3-δ}	1800 °C, 20 t	$4,0 \cdot 10^{-6}$	300	Fuktig luft	[21]
BaZr _{0.9} Y _{0.2} O _{3-δ}	1800 °C, 20 t	$2,5 \cdot 10^{-5}$	400	Fuktig luft	[21]
BaZr _{0.9} Y _{0.2} O _{3-δ}	1720 °C, 24 t	$1,6 \cdot 10^{-7}$	300	Fuktig O ₂	[33]
BaZr _{0.9} Y _{0.2} O _{3-δ}	1720 °C, 24 t	$5,9 \cdot 10^{-6}$	400	Fuktig O ₂	[33]
BaZr _{0.9} Y _{0.2} O _{3-δ}	2200 °C	$3,5 \cdot 10^{-5}$	300	Fuktig O ₂	[33]
BaZr _{0.9} Y _{0.2} O _{3-δ}	1600 °C, 5 min (1)	$1,0 \cdot 10^{-7}$	300	Fuktig O ₂	[8]
BaZr _{0.9} Y _{0.2} O _{3-δ}	1650 °C, 1 t (2)	$2,0 \cdot 10^{-8}$	300	Fuktig O ₂	[8]

(1): Prøven ble sintret ved "spark plasma"

(2): Prøven ble sintret ved "hot pressing"

3.4. Akseptordopet BaPrO₃

En full gjennomgang av litteraturen publisert på akseptordopet BaPrO₃ er utenfor denne oppgavens omfang. Det er imidlertid rimelig å anta at den delvise substitusjonen av Zr med Pr vil føre til en endring i de elektriske egenskapene sett i forhold til rent yttriumdopet bariumzirkonat. I de påfølgende avsnittene vil derfor et utvalg av litteratur relevant for denne oppgaven bli presentert.

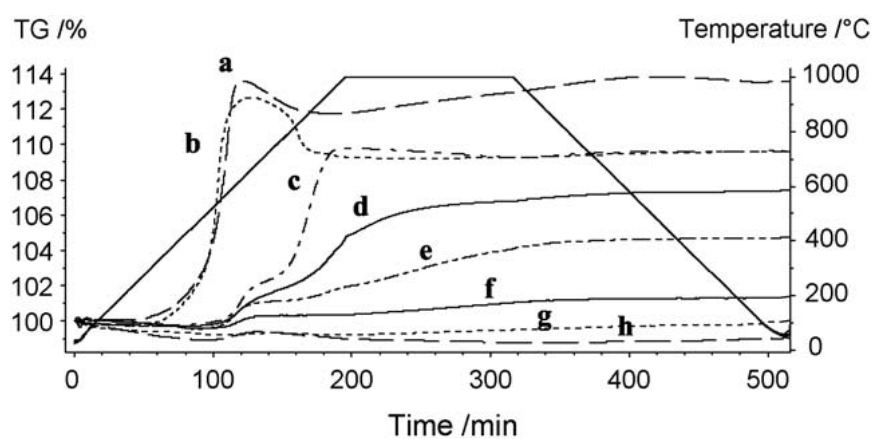
Studier gjort på de elektriske egenskapene til BaPrO₃ preges av motstridende resultater. Li et al. [58] rapporterte at BaPr_{0.8}Gd_{0.2}O_{3-δ} har en ledningsevne på $7 \cdot 10^{-3}$ S/cm i fuktig Ar ved 200 °C. Videre viste transporttallmålinger gjort under fuktig O₂ og fuktig luft et ionisk transporttall på 0,85 ved samme temperatur. Det ble dermed konkludert med at akseptordopet BaPrO₃ kunne framvise høyere protonledningsevne enn andre undersøkte protonledende perovskitter. Dette stemmer overens med en tidligere studie gjort av Fukui et al. [59], der det også ble rapportert om høy ledningsevne for Gd-dopet BaPrO₃. Her ble det videre konkludert med at dominerende ladningsbærere i materialet var oksygenvakanser og/eller protoner. I motsetning til disse studiene fant Gorelov et al. [60] at BaPr_{1-x}Y_xO_{3-δ} domineres av hullledningsevne i p_{O_2} -intervallet $1 \cdot 10^{-5}$ -0,21 atm både i tørre og fuktige omgivelser for temperaturer mellom 373 og 985 °C. Ionisk ledningsevne ble i tillegg funnet til å bidra mindre enn 0,4 % til totalledningsevnen. Senere studier bekrefter at akseptordopet BaPrO₃ domineres av p-ledningsevne under oksiderende betingelser [54, 61, 62]. Furøy et al. [54] rapporterte også at totalledningsevnen til BaPr_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-δ} ikke framviste noen målbar isotopeffekt ved bytte fra H₂O-fuktet oksygen til D₂O-fuktet oksygen, og det ble

konkludert med at protoner ikke bidro til ledningsevnen. Det ble imidlertid observert en liten reduksjon i ledningsevne i byttet fra tørre til fuktige omgivelser ved lave temperaturer. Dette ble antatt å skyldes opptak av protoner som undertrykker hullkonsentrasjonen og dermed fører til lavere ledningsevne. Liknende observasjoner ble gjort av Magrasó et al. [61].

I samme studie av Magrasó et al. ble det videre forsøkt å ekstrahere termodynamiske parametere for Gd-dopet BaPrO_3 basert på modelleringer av den observerte totalledningsevnen under tørre og fuktige betingelser. Hydratiseringsentalpien og -entropien ble bestemt til henholdsvis -142 kJ/mol og -134 J/mol K . Forfatterne bemerker imidlertid at det er store usikkerheter i de tilpassede parameterne.

I motsetning til BaZrO_3 , er BaPrO_3 -baserte materialer kjemisk ustabile og danner raskt BaCO_3 i CO_2 -holdig atmosfære [63]. Materialet er i tillegg ustabilt under lett reduserende betingelser og danner hydroksider i fuktige omgivelser [54, 63].

Det finnes ingen rapporterte ledningsevneresultater for blandingsfaser som likner på sammensetningen studert i denne oppgaven. Magrasó et al. [55] undersøkte imidlertid strukturen og stabiliteten til $\text{BaZr}_x\text{Pr}_{0.7-x}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ for $x = 0-0,7$. Fra røntgendiffraksjon ble det konkludert at strukturen var kubisk med romgruppe $Pm-3m$ for prøver der Zr-innholdet var større enn 0,4, mens en økende ortorombisk fordreining ble observert med økende Pr-innhold. Termogravimetriske målinger ble gjort for alle prøvene i CO_2 , fuktig Ar og fuktig 5 % H_2/Ar . I Figur 3.8 vises kurvene fra den termogravimetriske analysen gjort i CO_2 , og det kan ses at ingen vektøkning ble observert for sammensetninger der x var større enn 0,5. Vektøkningen for de andre sammensetningene ble antatt å skyldes reaksjon med CO_2 og dermed dannelsen av BaCO_3 . Røntgenundersøkelser gjort i etterkant viste også tydelig tegn på at BaCO_3 var tilstede i prøvene med lavt Zr-innhold, noe som bekreftet antakelsen om at materialet hadde reagert med CO_2 . Sammensetninger med $x \geq 0,5$ viste seg i tillegg å være stabile under både fuktige og reduserende atmosfære. Disse resultatene indikerer at sammensetningen studert i denne oppgaven bør være stabil under de betingelsene som er blitt benyttet.



Figur 3.8: Termogravimetrisk analyse av $\text{BaZr}_x\text{Pr}_{0.7-x}\text{Gd}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,7$) under 100 % CO_2 . Bokstavene a-h står henholdsvis for $x = 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6$ og $0,7$ [55].

4. Eksperimentelt

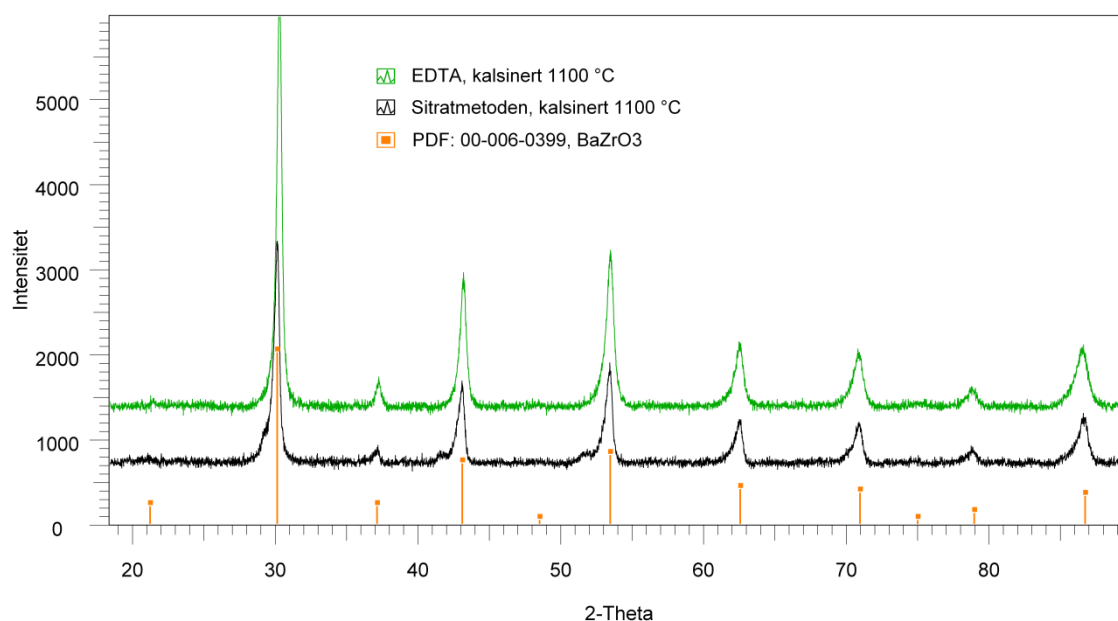
4.1. Valg av syntesemetode

Faststoffmetoden er mye brukt ved syntese av keramiske pulvere grunnet dens enkle framgangsmåte og lett tilgjengelige utgangsstoffer. Metoden innebærer en direkte reaksjon mellom faste forbindelser og krever dermed høy temperatur for å oppnå en tilstrekkelig reaksjonshastighet. Siden reaksjonen i stor grad er diffusjonsbasert, vil faren for inhomogenitet være stor dersom reaktantene ikke blandes svært godt. Faststoffmetoden gir også liten kontroll over forurensninger, kornstørrelse og dannelse av uønskede faser. På bakgrunn av dette ble det valgt å framstille $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ og $\text{BaPr}_{0.1}\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ved våtkjemisk syntese. Fordelen med en slik framgangsmåte er at kationene fordeles homogent i materialet, noe som vil føre til at diffusjonslengden reduseres. Reaksjonen kan dermed foregå ved en lavere temperatur enn det som er tilfellet for faststoffmetoden. Våtkjemisk syntese sikrer samtidig en jevn fordeling av dopantionene [64].

Sitratmetoden og en forbrenningsmetode med EDTA som kompleksdanner ble testet parallelt under syntesen av $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Ved sitratmetoden løses forbindelsene i vann for så å gi fast stoff gjennom geldannelse i stedet for krystallisering eller utfelling. Målet er at polymeriseringen av sitronsyrekomplekser skal sørge for at den homogene atomfordelingen i væsken beholdes [65]. I forbrenningsmetoden sørger EDTA for en jevn fordeling av metallkationene i løsningen ved at forbindelsen danner komplekser med kationene.

På bakgrunn av XRD-karakterisering av de to resulterende pulverne, ble det valgt å benytte materialet framstilt via forbrenningsmetoden. Som vist i Figur 4.1 har flere av toppene fra sitratpulveret skuldre på venstre side etter kalsinering, mens dette er fraværende i toppene fra EDTA-pulveret. Noen av toppene fra sitratpulveret hadde fremdeles skulderdannelse etter sintring på 1600 °C. Syntesen av $\text{BaPr}_{0.1}\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ble derfor gjort med EDTA som kompleksdanner.

Resultatet etter hvert trinn i syntesen ble karakterisert ved hjelp av røntgendiffraksjon (XRD) og/eller et skanningelektronmikroskop (SEM).



Figur 4.1: Røntgendiffraktogram for $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ framstilt via to ulike syntesemetoder.

4.2. Prøvepreparering av $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

I syntesen ble følgende utgangsstoffer benyttet:

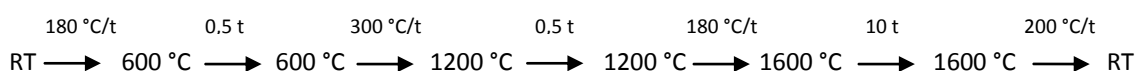
- Pr_6O_{11} (99,9 %, Alfa Aesar)
- BaCO_3 (99,98 %, Aldrich)
- $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \times \text{H}_2\text{O}$ (99,9 %, Aldrich)
- $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (99,9 %, Aldrich)
- $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (EDTA) (99,4 %, Alfa Aesar)

Ettersom zirkoniumforbindelsen inneholdt en ukjent mengde krystallvann, ble termogravimetrisk analyse foretatt, slik at riktig mengde pulver ble veid ut. Pr_6O_{11} og BaCO_3 ble på forhånd tørket i tre timer ved 1000 °C for å fjerne adsorbert vanndamp. Støkiometriske forhold av utgangsmaterialene ble så veid ut og løst etter tur i en blanding av 200 ml destillert vann og 5 ml konsentrert salpetersyre. Underveis ble løsningen varmet til 100 °C og tilsatt ca. 40 ml 1:1-blanding av H_2O og HNO_3 og noe rent vann for å få alt i løsning. EDTA ble så tilsatt. Mengden EDTA ble beregnet ut ifra et ønsket forhold mellom kationer i løsningen og kompleksdanneren på 1:2. Dette var for å unngå en altfor voldsom reaksjon, da et tidligere forsøk med et forhold på 1:1 resulterte i selvantenning. For å få all tilsatt EDTA, som er en syre, i løsning, ble ammoniakk tilsatt til pH i løsningen lå mellom 6 og 7. Løsningen ble deretter satt til fordamping ved 200 °C på en varmeplate under kontinuerlig omrøring. Temperaturen ble gradvis økt til 300 °C etter hvert som løsningen kokte ned. Det resulterende

materialet ble knust ned i en håndmorter av agat, overført til en aluminadigel og satt i ovnen ved 800 °C i 3 timer for å brenne av de organiske restene fra syntesen. Pulveret ble deretter knust ned i en morter igjen og kalsinert ved 1100 °C i 5 timer. Pulveret ble så kulemløst i én time med 250 rpm (omdreininger per minutt) i en agatholder, med aceton som løsemiddel. Løsningen ble i etterkant tørket ved 100 °C i varmeskap.

4.2.1. Sintring

Det syntetiserte pulveret ble kaldpresset til tabletter med 13 mm diameter under 150 MPa uniaksialt trykk. Prøvene ble deretter sintret ved 1600 °C i 10 timer. Følgende temperaturforløp ble benyttet (RT = romtemperatur):

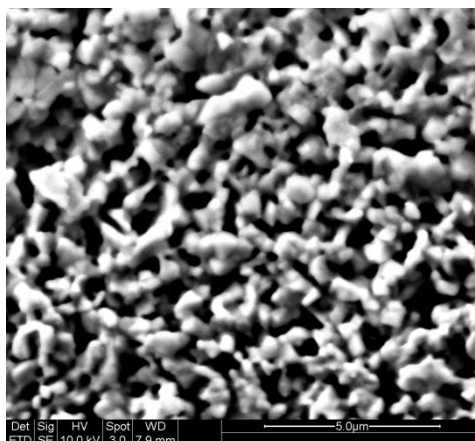


De sintrede tablettene viste seg i etterkant å være svært skjøre. De knakk ved lett berøring og sprakk også opp av seg selv, selv ved oppbevaring i eksikator med H₂O- og CO₂-absorbent. Det ble derfor forsøkt å kalsinere det resterende pulveret ved 1200 °C. Tabletten laget av dette pulveret ble mekanisk mye sterkere, og den sprakk ikke opp, noe som kan tyde på bedre kjemisk stabilitet. Tablettens tetthet ble beregnet til 93 % av teoretisk tetthet, der den teoretiske tettheten ble beregnet ut ifra sammensetning og enhetscelleparameteren funnet ved *LeBail-metoden* (se avsnitt 4.3.1). Pulveret kalsinert ved 1100 °C (heretter kalt pulver 1) og 1100 samt 1200 °C (heretter kalt pulver 2) ble studert i et elektronmikroskop for å se om ulik morfologi kunne være årsaken til stabilitetsforskjellen. Det var imidlertid ikke mulig å se noen morfologiske forskjeller.

BaZrO₃ er et materiale med smeltepunkt på ~2600 °C [66] og er vanskelig å bearbeide. Det kreves dermed høy sintringstemperatur for å syntetisere tette prøver. Under typiske sintringsbetingelser vil derfor Y:BaZrO₃ kunne dekomponere ved at flyktig bariumoksid damper av, og dette er, som nevnt tidligere, et velkjent problem i litteraturen ved syntese av bariumholdige perovskitter (se avsnitt 3.3.3). For kinetisk å hindre avdamping av BaO, ble de pressede tablettene derfor pakket inn i en blanding av sitt eget pulver og BaCO₃ (~ 10 vektprosent) under sintring.

BaPr_{0.1}Zr_{0.8}Y_{0.1}O_{3-δ}-pulveret ble syntetisert på tilsvarende måte som beskrevet i foregående avsnitt. Det var imidlertid ikke mulig å oppnå prøver med høyere tetthet enn 60 % av teoretisk tetthet med konvensjonell sintring ved 1600 °C. Målet med å sammenlikne to prøver med ulikt praseodyminnhold var å studere sammensetningens

effekt på den spesifikke korngrenseledningsevnen. På bakgrunn av forskjellen i porøsitet ble det besluttet ikke å måle på disse prøvene, da faktorer som ulikt overflateareal ble antatt å kunne påvirke resultatene og dermed gjøre målingene lite sammenliknbare. SEM-analyse bekreftet at prøvene var relativt porøse med små korn (se Figur 4.2).



Figur 4.2: SEM-analyse av $\text{BaPr}_{0.1}\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ sintret ved 1600 °C i 10 timer.

4.2.2. Elektroder

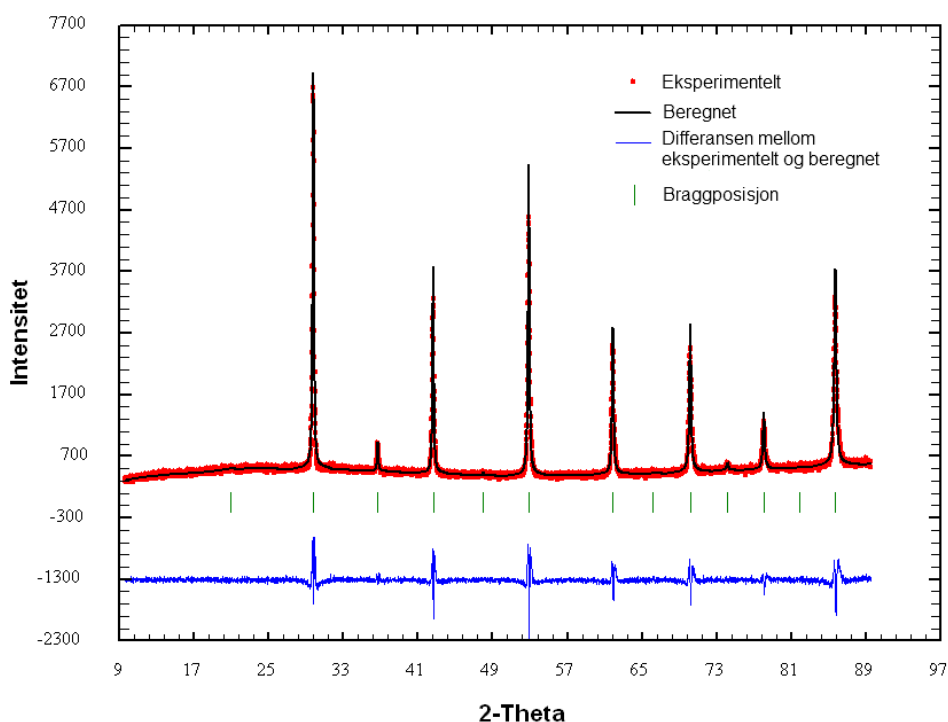
Sirkulære elektroder ble malt på begge sider av tabletten med fortynnet platinamaling tilsatt et flukserende middel (Metalor Technologies Ltd, 6082 Pt Paste, with flux). Dette middelet bedrer elektrodens adhesjon til prøven. Totalt ble det malt tre lag der tabletten ble tørket i varmeskap i 30 minutter ved 160 °C mellom hvert strøk. Et platinanett ble også lagt på hver side av tabletten for å minske elektrodemotstanden og dermed redusere elektrodens innflytelse på målingene. For å brenne av restene av organisk materiale fra malingen, ble tabletten varmebehandlet ved 1000 °C i 1 time.

4.3. Karakterisering

4.3.1. XRD – Røntgendiffraksjon

XRD ble benyttet for å studere faserenheten og krystallstrukturen til både pulvere og sintrede prøver. Alle målingene ble gjort med et *Siemens D-5000* diffraktometer med $\theta/2\theta$ -oppstilling. Diffraktometeret benytter monokromatisk $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -stråling ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Rådata ble behandlet med indekseringsprogrammet *DIFFRAC^{plus} EVA* og

sammenliknet med diffraksjonsmønstre i PDF-databasen⁵. For å kunne beregne materialets teoretiske tetthet ble det foretatt en mer detaljert analyse med programmet *FullProf*, der det gjennom *LeBail-metoden* er mulig å ekstrahere celleparametere. Dette gjøres ved å sammenlikne de observerte linjeposisjonene i diffraktogrammet med linjeposisjonene for en gitt punktgruppe. I Figur 4.3 vises resultatet fra en slik analyse foretatt på en $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -prøve, og det kan ses at eksperimentelle data stemmer godt med Braggposisjonene gitt av romgruppen *Pm-3m* (kubisk struktur). Ettersom det kun ble laget én tablett fra pulver 2, og data fra pulverdiffraksjon gir en bedre LeBail-tilpasning enn røntgendata fra tablett, ble det valgt å gjøre analysen på en sintret prøve kalsinert ved 1100 °C. Det antas at forskjellene vil være så små at den beregnede celleparameteren kan benyttes til å finne teoretisk tetthet også for den prøven de elektriske målingene ble gjort på. Celleparameteren ble funnet til å være 4,23(7) Å, mens denne for rent bariumzirkonat er oppgitt til 4,1930 Å. Ettersom både yttrium og praseodym har en større ioneradius enn zirkonium, er dette et forventet resultat.



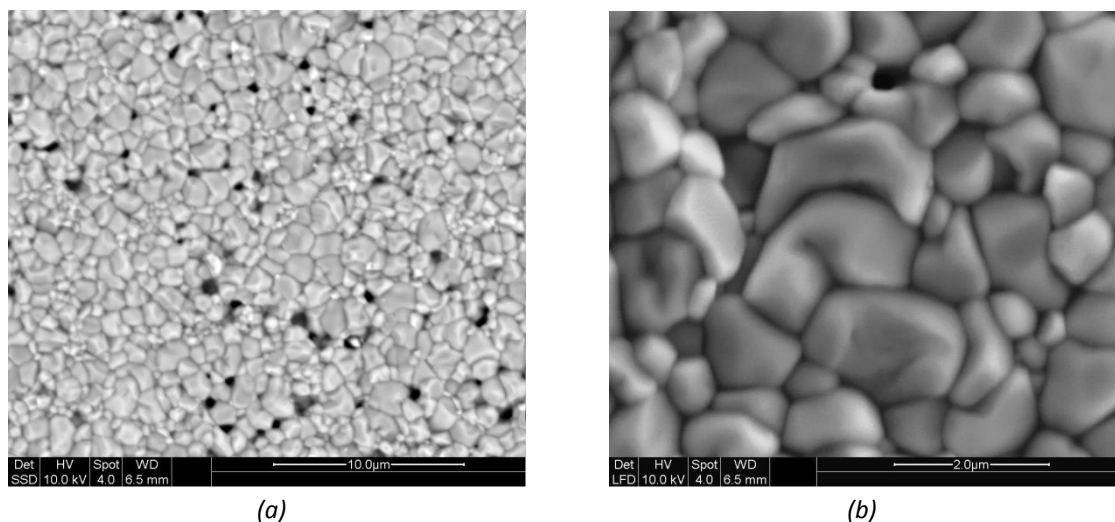
Figur 4.3: LeBail-tilpasning av røntgendiffraktogrammet for $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ kalsinert ved 1100 °C og sintret ved 1600 °C. Braggposisjonene er generert fra romgruppen *Pm-3m*.

⁵ Powder Diffraction File, utviklet av International Centre for Diffraction Data

4.3.2. SEM – Skanningelektronmikroskop

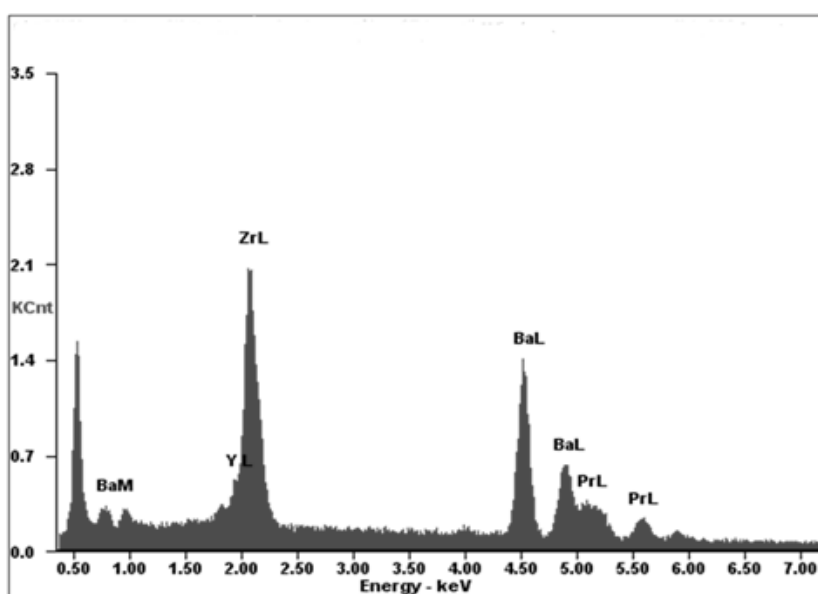
For å studere prøvenes mikrostruktur ble et skanningelektronmikroskop av typen *FEG-SEM, Quanta 200F* (FEI Company) med wolframfilament benyttet. Avhengig av elektronenes kinetiske energi, atomvekt og materialets tetthet, vil vekselvirkningen mellom den innsendte elektronstrålen og materialet variere. Vekselvirkningen detekteres av flere ulike detektorer. Topografiske detaljer innhentes med en *Everhart Thornley Detector* (ETD) som detekterer sekundærelektroner (elektroner med energi < 50 eV), mens informasjon om fasesammensetning i prøven oppnås ved hjelp av en faststoffdetektor (SSD) som detekterer tilbakespredte elektroner. Instrumentet kan i tillegg operere under lavvakuum, der vanndamp har blitt sluppet inn i kammeret. Dette hindrer til en viss grad oppladning av overflaten på prøver der ledningsevnen er lav. Det benyttes da en *Large Field Detector* (LFD) som detekterer en blanding av sekundærelektroner og tilbakespredte elektroner. Mikroskopet er i tillegg utstyrt med en røntgendetektor (*Energy Dispersive Spectroscopy*, EDS) som muliggjør kvantitativ kjemisk analyse av utvalgte områder på prøven.

I Figur 4.4a vises et oversiktsbilde av den sintrede $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-6}$ -tabletten (kalsinert ved 1200°C) tatt med SSD-detektoren før måling. Det kan ses at prøven er relativt tett, og at overflaten virker kjemisk homogen. I Figur 4.4b vises et nærbilde av prøven tatt under lavvakuum. Kornstørrelsen varierer mellom ca. $0,5\text{--}2\ \mu\text{m}$, og dette var representativt for store deler av prøven. Ingen tegn til sekundærfaser ble funnet under SEM-undersøkelsen.



Figur 4.4: SEM-analyse av $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-6}$ -prøven etter sintring ved 1600°C . (a) Et oversiktsbilde tatt med faststoffdetektoren (b) Bilde tatt i lavvakuum som viser kornstørrelsen.

For å estimere den kjemiske sammensetningen ble det foretatt en EDS-analyse på et stort område av prøven. Røntgenspekteret fra analysen er vist i Figur 4.5, og de kvantitative resultatene basert på spekteret er presentert i Tabell 4.1. I tabellen presenteres også den forventede kationfordelingen. Ettersom signaler fra ulike grunnstoffer kan overlappe, og faktorer som ulik topografi kan påvirke EDS-analysen, er de kvantitative resultatene forbundet med noe usikkerhet. Som det framgår av tabellen samsvarer den beregnede kationfordelingen i prøven med den ønskede sammensetningen innenfor en usikkerhet på 2-3 atomprosent. Dette kan imidlertid kun benyttes som en indikasjon på at riktig sammensetning er oppnådd.



Figur 4.5: Røntgenspekter fra EDS-analysen av den sintrede $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -prøven.

Tabell 4.1: Beregnet kationfordeling i $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -prøven basert på EDS-analyse. Forventet sammensetning er også oppgitt. Innholdet er gitt i atomprosent.

Grunnstoff	EDS-analyse	Forventet fordeling
Y	6,0	5,0
Zr	35,0	35,0
Ba	47,5	50,0
Pr	11,6	10,0

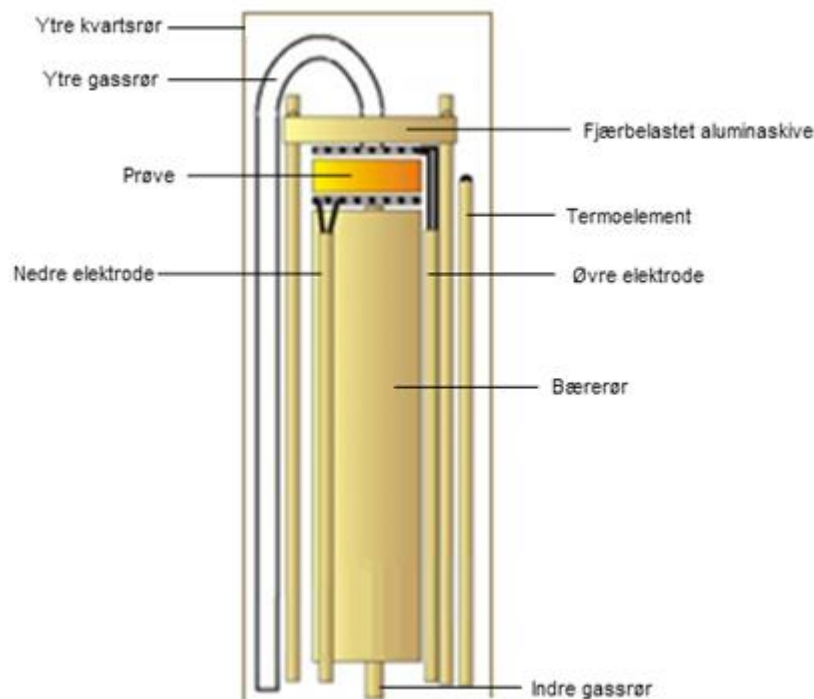
4.4. Apparat

4.4.1. Målecelle

Elektrisk karakterisering av prøvene ble utført i en ProboStat™ målecelle (NorECs). I kombinasjon med en temperaturkontroller og en gassblander muliggjør cellen elektrokjemiske målinger i kontrollerte gassammensetninger ved varierende temperatur. Deler av målecellen er vist i Figur 4.6.

Målecellens nedre del består av en vannkjølt baseenhet, hvor inn- og uttak for gass samt elektriske kontakter befinner seg. Til denne er det festet et bærerør i alumina, der prøven ble montert på toppen mellom to elektroder. For å holde prøven på plass ble det benyttet et fjærstrekk bestående av tre fjærbelastede aluminarør festet til en aluminaskive. Fjærstrekket sørget i tillegg for god kontakt mellom prøven og de to elektrodene. For å kunne kontrollere temperaturen, ble et termoelement av typen S (Pt/Pt-10%Rh) montert så nært prøven som mulig. Dette var igjen koblet til en temperaturkontroller slik at temperaturen ved prøven kunne reguleres. Målecellen ble forseglet ved å skru et ytre aluminarør med en O-ring fast på baseenheten. Cellen ble så plassert i en vertikalt stående rørovn, på en slik måte at delen av røret der prøven var montert befant seg i den varmeste sonen.

ProboStat™ målecellen har to separate gassinntak som gjør det mulig å operere med forskjellige atmosfærer på under- og oversiden av prøven. I denne oppgaven ble det imidlertid kun benyttet samme atmosfære på begge sider.



Figur 4.6: Skisse av en ProboStat™ målecelle, modifisert fra [67].

4.4.2. Gassblander

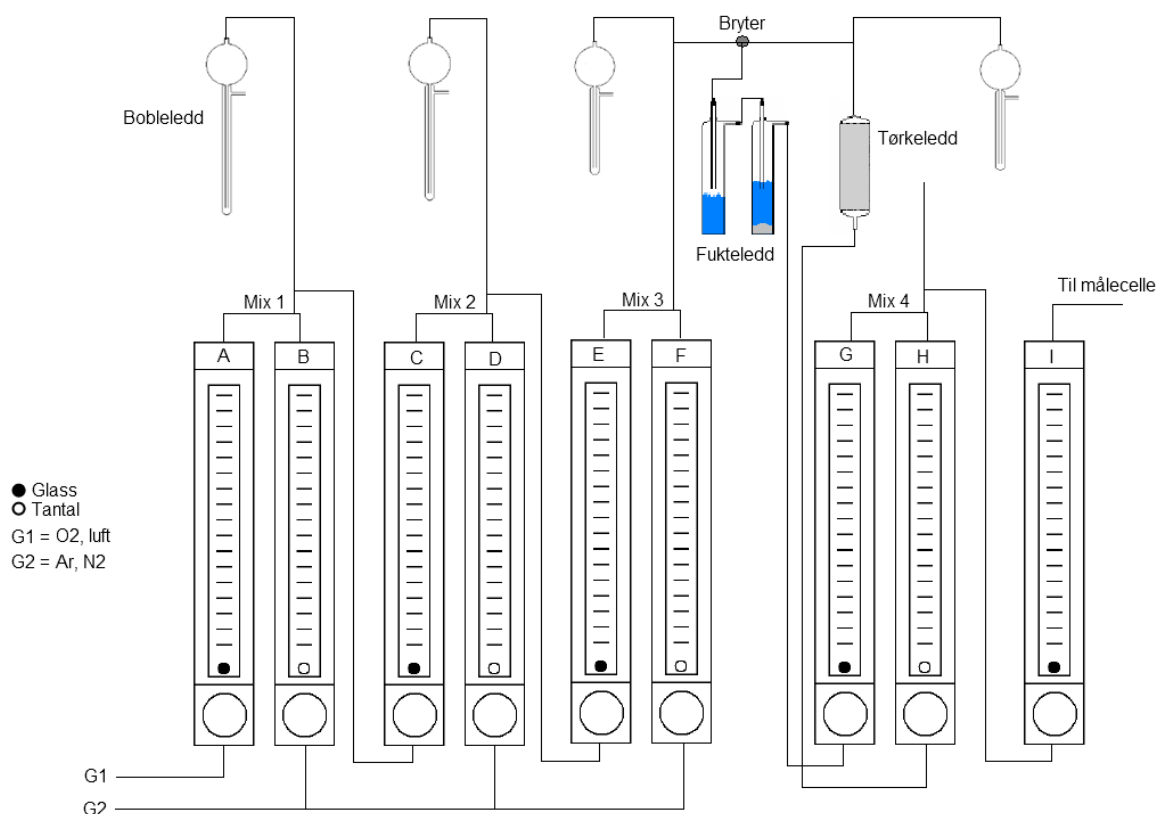
For å kunne kontrollere atmosfæren rundt prøven under de elektriske målingene, ble målecellen koblet til en gassblander. Blanderen benyttet i denne oppgaven hadde to ulike gassinntak (G1 og G2), og var basert på ni flowmetere der åtte kobles i par og det siste flowmeteret sender den endelige gassammensetningen inn på cellen. En skisse av gassblanderen er vist i Figur 4.7.

Hvert flowmeter er utstyrt med en flytekule som angir mengden gass som går igjennom, og annenhver kule består av glass og tantal. Vektforskjellen gjør at gass kan fortynnes ca. 10 ganger per flowmeterpar, avhengig av hvilken gass som benyttes. Overflødig gass slippes ut gjennom bobleledd med synkende volum. Dette sørger for at det er overtrykk i systemet. Dataprogrammet GASMIX [68] ble brukt til å finne sammenhengen mellom avleste verdier på flowmeterne og faktiske gasskonsentrasjoner.

I denne oppgaven ble ulike blandinger av oksygen og argon benyttet. Ønsket oksygenpartialtrykk ble regulert ved hjelp av de tre første flowmeterparene, mens det fjerde paret kunne kontrollere blandeforholdet mellom fuktig og tørr gass. På denne måten kunne ledningsevnenes p_{O_2} - og p_{H_2O} -avhengighet bestemmes. Argongassen som

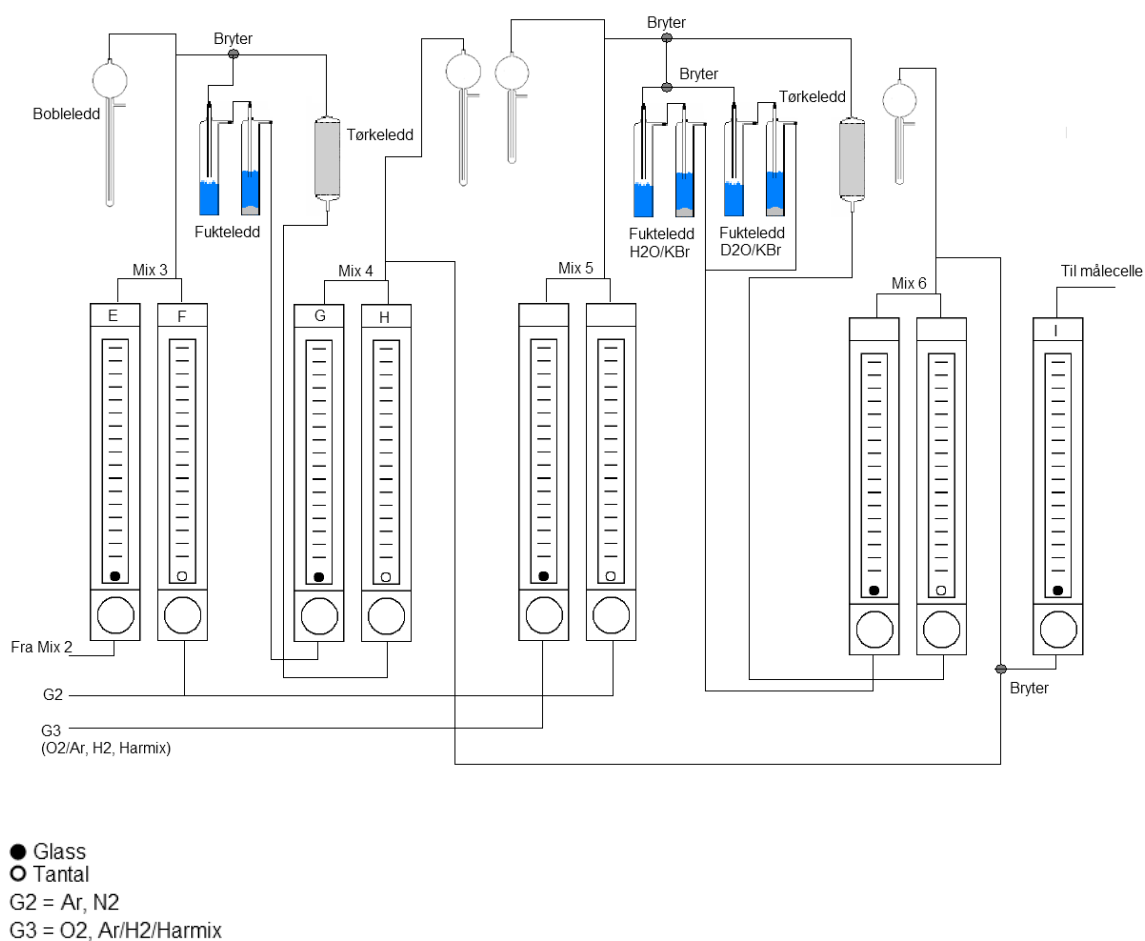
ble benyttet har et estimert oksygeninnhold på 10 ppm. Oksygenpartialtrykket kunne dermed varieres fra 1 atm til $1 \cdot 10^{-5}$ atm.

Gassblandingen kan fuktes og/eller tørkes før den går inn i målecellen. Fukteleddet består av to deler, slik at gassen først bobles gjennom rent vann eller tungtvann og deretter gjennom en mettet løsning av KBr i vann. Dette gir gassen et vandamppartialtrykk på 80 % av partialtrykket som oppnås dersom gassen kun hadde blitt boblet gjennom rent vann. Dette gjøres for å hindre kondens i systemet ved en eventuell temperaturendring. Vandamppartialtrykket til den fuktede gassen bestemmes dermed av KBr-leddet, og vil ved en romtemperatur på 25 °C være 0,025 atm. Gasser der $p_{H_2O} = 0,025$ atm vil heretter refereres til som fuktige gasser. Tørre blandinger oppnås ved å la gassen gå igjennom et ledd med P_2O_5 . Da det alltid vil være lekkasjer i måleoppsettet, vil disse blandinger imidlertid ha et estimert vanninnhold på 30 ppm [69]. Gasser der $p_{H_2O} = 3 \cdot 10^{-5}$ atm vil dermed heretter refereres til som tørre gasser.



Figur 4.7: Skisse av gassblander, delvis hentet fra [70].

Ved noen tilfeller ble det gjort impedanssveip som funksjon av tid under isotopbytte (se avsnitt 2.3.2) i ren argon. For å kunne ha kontroll på oksygenpartialtrykket under disse forsøkene, ble det brukt en utvidet gassblander med tre separate fukteledd (to H_2O -ledd og ett D_2O -ledd), der det kunne veksles mellom å ta gassblandingen fra Mix 4 eller Mix 6 inn til målecellen (se Figur 4.8). Argon kunne dermed bobles kontinuerlig gjennom både H_2O - og D_2O -fukteleddet, slik at oksygenlekkasjer inn i fukteleddene kunne unngås. Endringer i ledningsevne kunne på denne måten til enhver tid tilskrives isotopeffekten alene.



Figur 4.8: Delvis skisse av utvidet gassblander benyttet ved D_2O -forsøk.

4.5. Ledningsevne målinger

Under den elektriske karakteriseringen ble det brukt et 2-punkts måleoppsett med fire ledninger. Ledningsevnen ble målt med et impedansspektrometer (*HP 4192A LF, Impedance Analyzer*) som kan gjøre målinger i frekvensområdet 5 Hz - 13 MHz, og der oscillasjonsspenningen kan varieres mellom 0 og 1,1 V. Totalledningsevnen ble i denne oppgaven målt ved 10 kHz og med 0,5 V oscillasjonsspenning. Impedansspektrometeret som ble benyttet har en inngangsimpedans på 1 MΩ og kan måle impedanser i området 0,1 mΩ - 1,0 MΩ. Nøyaktigheten på målinger foretatt i dette intervallet er innenfor 0,1 %, men instrumentet kan gi noe støy i det nedre frekvensområdet. Målingene gjort med dette impedansspektrometeret ble gjort via en multiplikser.

Impedansen ble i mange tilfeller målt som funksjon av frekvens. Til disse målingene ble det benyttet et impedansspektrometer av typen *Novocontrol Alpha-A, High Performance Frequency Analyzer*. Målecellen ble under disse forsøkene koblet direkte til instrumentet, og korte ledninger ble benyttet for å minske induktansbidraget fra disse. Frekvensområdet til impedansspektrometeret er 3 μHz - 20 MHz, og det kan måle impedanser fra 0,01 - 2·10¹⁴ Ω. Nøyaktigheten på målingene i det oppgitte intervallet er 0,003 %. Inngangsimpedansen til instrumentet er 1 TΩ.

Resultatene som ble hentet fra Novocontrol-instrumentet gav ikke arealspesifikke impedansverdier. Etter dekonvoluttering av impedanssveip måtte dermed den beregnede konduktansen, G, multipliseres med en geometrisk faktor for å korrigere for prøvens geometri:

$$\sigma = G \frac{d}{A} \quad (4.1)$$

der σ er prøvens spesifikke ledningsevne, d er prøvens tykkelse og A er gjennomsnittlig elektrodeareal. Målecellen som ble benyttet har i tillegg en oppgitt bakgrunns-kapasitans på 5 pF [71]. Ved tilpassing av impedansspektra ble derfor denne parasittiske konduktansen trukket fra den målte impedansen som et bidrag i parallell med prøven. Tolking av impedansspektra ble gjort med programmet *Equivalent Circuit* [72].

Den målte ledningsevnen vil i tillegg avhenge av prøvens porøsitet. Dette kan korrigeres for ved å bruke følgende formel basert på empiri [61]:

$$\sigma = \frac{\sigma_{\text{målt}}}{d^2} \quad (4.2)$$

der d er prøvens relative tetthet. Ledningsevner oppgitt i denne oppgaven er ikke korrigerte for porøsitet.

4.6. Feilkilder og usikkerhet

Usikkerhet forbundet med feilkilder i eksperimenter og måleoppsett er ikke beregnet i denne oppgaven. Det er imidlertid viktig å kjenne til hvilke feilkilder som er av betydning, slik at de om mulig kan unngås eller reduseres.

Det er relativt stor usikkerhet knyttet til flowmeterne i gassblanderen. Ved lave gasstrømmer er det funnet at avviket fra avlest verdi kan være opp til 60 % [73]. Ved høy gassgjennomstrømning kan dette avviket imidlertid reduseres til ca 5 %. Videre bør det nevnes at det er vanskelig å oppnå et lekkasjefritt system, og dette vil naturligvis påvirke gassammensetningen. Som tidligere nevnt er det spesielt vanskelig å beregne nøyaktig vandamptrykk ved målinger i tørr atmosfære. Et estimat gjort av Norby og Kofstad gir et vanninnhold i tørr atmosfære på rundt 30 ppm [69]. Videre ligger det en usikkerhet i det estimerte oksygeninnholdet i argonbombene. Dette betyr at det under visse eksperimentelle betingelser vil være vanskelig å oppgi et veldefinert oksygenpartialtrykk.

Det er i denne oppgaven ikke benyttet karakteriseringsmetoder som nøyaktig kan angi sammensetningen i prøven. Diffraktometeret benyttet ved røntgenanalyse har en deteksjonsgrense på ~3 vektprosent. Videre er nøyaktigheten ved kvantisering med EDS-analyse 1-2 atomprosent. Det kan dermed ikke utelukkes at urenheter eller sekundærfaser er tilstede i små mengder. Prøven ble i tillegg til de to overnevnte analysemetodene også studert med SSD-detektor i SEM uten at tegn til sekundærfaser ble funnet. Dette sannsynliggjør antakelsen om en kjemisk homogen prøve.

Det vil alltid være en viss usikkerhet forbundet med temperaturavlesning under målingene. For det første vil et termoelement som ikke er plassert nøyaktig ved prøven gi en feilaktig vurdering av prøvens temperatur. I tillegg vil temperaturen temperaturkontrolleren er kalibrert ved påvirke stabiliteten av den valgte temperaturen under målingene. Temperaturkontrolleren ble derfor kalibrert til å være stabil ved 200 °C før isoterme målinger ved lave temperaturer ble gjennomført.

For mange av målingene gjennomført i denne oppgaven ligger det videre en usikkerhet i lange likevektstider observert ved skifte av gassatmosfære og temperatur. Usikkerheten i den avleste ledningsevnen er som tidligere nevnt svært lav (se avsnitt 4.5). Vurderinger av prøvens defektstruktur og transportmekanismer baseres imidlertid på prøvens målte trykk- og temperaturavhengigheter. Målinger som foretas før likevekt er oppnådd vil dermed kunne føre til feiltolkninger av prøvens elektriske oppførsel. Under det eksperimentelle arbeidet er det imidlertid tatt hensyn til dette, og det er i den grad det var mulig, ventet til likevekt var oppnådd.

5. Resultater

5.1. Karakterisering

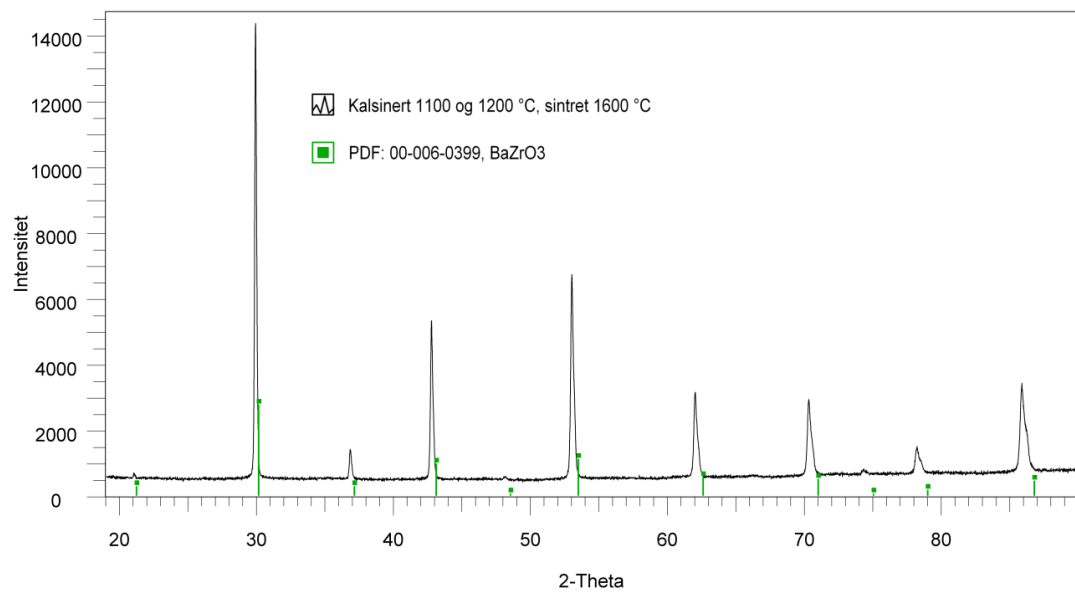
Figur 5.1 viser en sammenlikning av røntgendiffraktogrammet for $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ sintret ved 1600 °C (kalsinert ved 1200 °C) og en pulverdiffraksjonsfil for rent BaZrO_3 (nr. 00-006-0399). Braggposisjonene for BaZrO_3 er skjøvet litt til høyre for de eksperimentelle toppene, og forskyvningen øker med 2θ .

Enhetscelleparameteren, a , er for kubiske krystaller gitt ved:

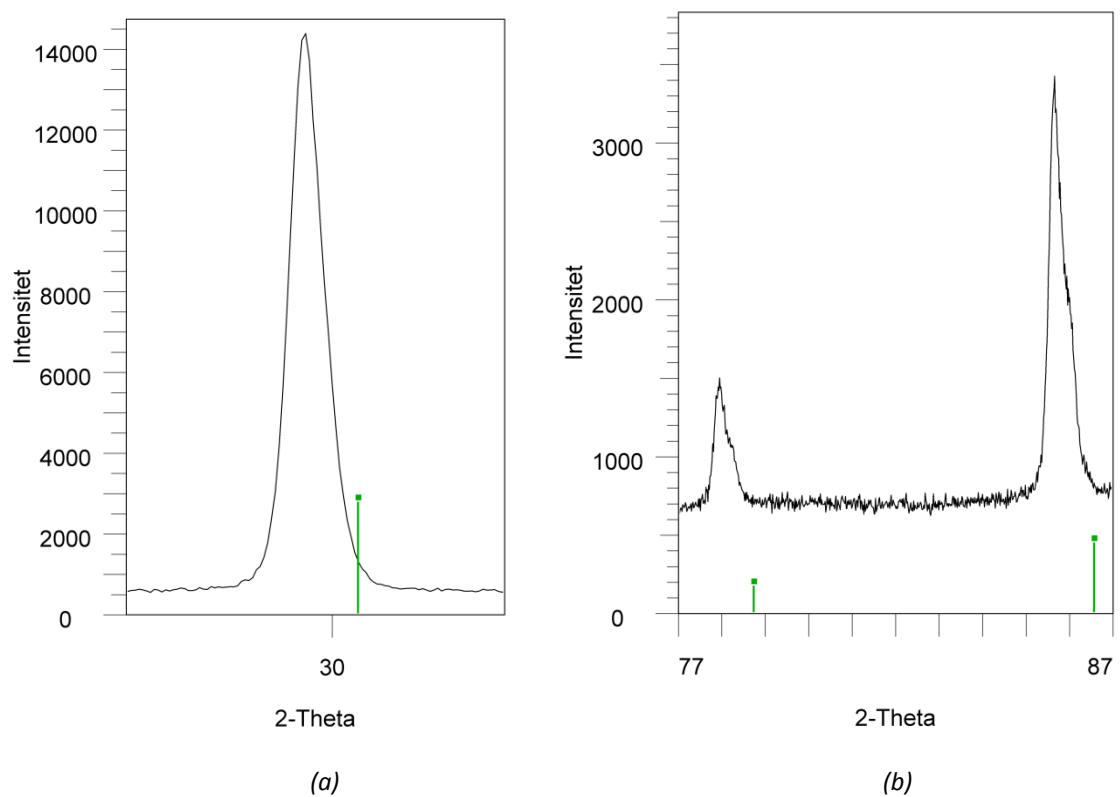
$$a = \frac{d}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (5.1)$$

der d er avstanden mellom atomplanene i enhetscellen og h, k, l angir Millerindeksene til det reflekterende planet. En forskjell i celleparameteren vil følgelig gi opphav til en forskyvning i d -verdiene, og denne forskyvningen vil være størst for store h, k, l -verdier og dermed for høye 2θ . Ettersom d , i følge Braggs lov, er invers proporsjonal med 2θ , vil en økning i d -verdi føre til en topp ved lavere 2θ , og diffraktogrammet skjøvet mot venstre har dermed den største enhetscellen. Ioneradiusen til yttrium og praseodym er begge større enn ioneradiusen til zirkonium (se avsnitt 2.2), og det er dermed rimelig å anta at enhetscellen vil være større enn for rent BaZrO_3 , noe som stemmer med de observerte resultatene. I tillegg kan det ses at diffraktogrammet ikke har noen topper utover Braggposisjonene gitt av pulverdiffraksjonsfilen til BaZrO_3 , og det konkluderes følgelig med at materialet er faserent innenfor deteksjonsgrensen.

I Figur 5.2a og b vises et utsnitt av røntgendiffraktogrammet for henholdsvis lave og høye 2θ . Det kan observeres at toppene til venstre i diffraktogrammet ser ut til å være symmetriske, mens det for høye 2θ ser ut som om toppene består av to overlappende signaler. Basert på forklaringen gitt ovenfor, kan dette indikere at materialet består av to faser med en noe ulik enhetscelleparameter.



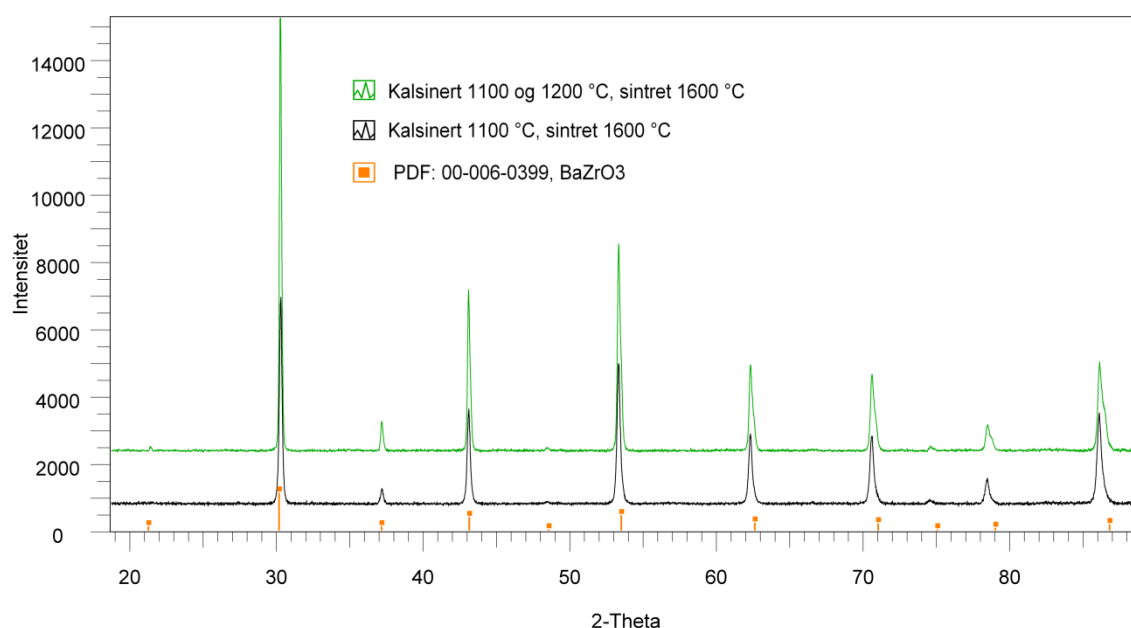
Figur 5.1: Røntgendiffraktogram for $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ etter kalsinering ved 1100 samt 1200 °C og sintring ved 1600 °C.



Figur 5.2: Utsnitt av Figur 5.1. Ved lave 2θ er toppene symmetriske (a), mens ved høye 2θ kan en splitting av toppene observeres (b).

5.1.1. Effekt av kalsineringsstemperatur

Som nevnt i avsnitt 4.2.1, var det store problemer med stabiliteten til prøvene sintret etter kalsinering ved 1100 °C, mens dette ikke var tilfellet for prøven sintret etter kalsinering ved 1200 °C. Ettersom SEM-undersøkelser viste at kalsinerings-temperaturen tilsynelatende ikke resulterte i noen mikrostrukturelle forskjeller på pulverne, ble røntgenundersøkelse foretatt for å forsøke å finne årsaken til stabilitetsforskjellen. To sintrede prøver kalsinert ved henholdsvis 1100 °C (heretter kalt prøve 1) og 1100 samt 1200 °C (heretter kalt prøve 2) ble undersøkt. For prøve 1 ble pulverdiffraksjon gjort på en knust tablett, mens det for prøve 2 ble foretatt røntgenanalyse på selve tablett. Dette sannsynliggjør en viss høydeforskjell mellom de to analysene, og i Figur 5.3, der diffraktogrammene vises, er prøve 2 korrigert for en høydefeil på 0,5 mm, slik at den første toppen sammenfaller for de to prøvene. Det kom da klart fram at toppene til prøve 2 forskyves mer og mer mot høyre i forhold til prøve 1 når x-verdien går mot høyere 2 θ , noe som indikerer en forskjell i enhetscelleparameter for de to prøvene, som forklart i foregående avsnitt.



Figur 5.3: Sammenlikning av røntgendiffraktogrammene for prøven kalsinert ved 1100 °C før sintring (prøve 1) og prøven kalsinert ved 1100 samt 1200 °C før sintring (prøve 2).

Det ble foretatt EDS-analyse av de to pulverne, og resultatene er vist i Tabell 5.1 og Tabell 5.2 for pulver kalsinert henholdsvis ved 1100 °C (pulver 1) og 1100 samt 1200 °C (pulver 2). Flere uavhengige analyser ble gjort på hvert pulver, og det kan ses fra

tabellene at undersøkelsene konsekvent viste et høyere bariuminnhold i pulver 1. EDS-analyse ble også gjort på de sintrede prøvene. Her ble det imidlertid ikke observert noen signifikant forskjell i kationfordelingen (se Tabell 5.3). Den forventede kationfordelingen for $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-6}$ er gitt i Tabell 5.3, sammen med EDS-resultatene for prøve 1 og 2.

Tabell 5.1: Beregnet kationfordeling i pulver 1 basert på EDS-analyse. Innholdet er gitt i atomprosent.

Grunnstoff	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Gjennomsnitt
Y	4,2	4,1	4,4	4,2
Zr	25,7	22,5	27,3	25,1
Ba	55,5	57,0	54,2	55,6
Pr	14,7	16,5	14,1	15,1

Tabell 5.2: Beregnet kationfordeling i pulver 2 basert på EDS-analyse. Innholdet er gitt i atomprosent.

Grunnstoff	Analyse 1	Analyse 2	Analyse 3	Gjennomsnitt
Y	5,1	5,1	5,1	5,1
Zr	30,1	28,5	29,8	29,5
Ba	51,3	53,1	51,9	52,1
Pr	13,5	13,3	13,3	13,4

Tabell 5.3: Beregnet kationfordeling i prøve 1 og prøve 2 basert på EDS-analyse. Innholdet er gitt i atomprosent. Forventet fordeling er også oppgitt.

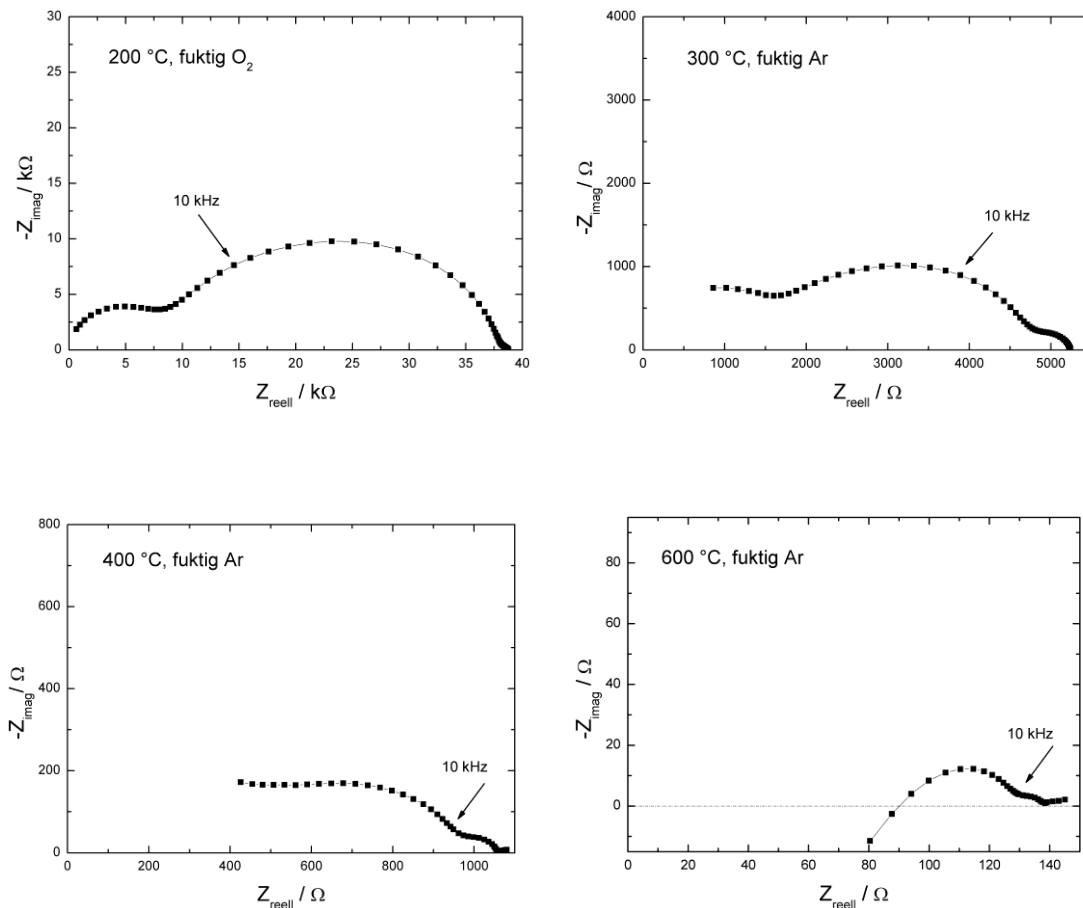
Grunnstoff	Prøve 1	Prøve 2	Forventet fordeling
Y	6,0	6,0	5,0
Zr	35,2	35,0	35,0
Ba	48,1	47,7	50,0
Pr	10,7	11,6	10,0

5.2. Elektrisk karakterisering av $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

5.2.1. Tolkning av impedansspektra

I temperaturintervallet 300–600 °C ble prøvens elektriske egenskaper undersøkt ved hjelp av impedansspektroskopi. Frekvensområdet som ble benyttet er 3 MHz - 1 Hz dersom annet ikke er oppgitt. Målingene gav muligheten til å bestemme materialets spesifikke bulk- og korngrensemotstand, samt kontrollere hvilke av disse som gav opphav til totalledningsevnen observert under målingene gjort med en fast frekvens på 10 kHz. I Figur 5.4 vises representative eksempler på impedansspektra tatt ved temperaturene 200, 300, 400 og 600 °C. Frekvenspunktet 10 kHz er markert i figuren, og som forklart i avsnitt 2.4.3, flytter det gitte målepunktet seg mot høyere frekvenser ettersom temperaturen avtar. Det kan ses at målepunktet befinner seg på samme halvsirkel i Nyquistdiagrammet for temperaturene 200–400 °C, noe som var tilfellet for alle benyttede atmosfærer. For $T = 600$ °C befinner målepunktet seg i overgangen mellom to halvsirkler. Det bemerkes at alle impedansspektra vist i denne oppgaven er oppgitt i uspesifikk impedans, det vil si med enheten Ω , og at den parasittiske kapasitansen fra målecellen ikke er trukket fra i plottene. Ved beregning av spesifikk bulk- og korngrenseledningsevne ble imidlertid verdiene korrigerte for prøvens geometri, og bakgrunnskapasitansen ble trukket ifra. Verdier for ledningsevner oppgitt i tabeller er dermed spesifikk ledningsevne med enheten S/cm.

Ved 600 °C observeres en halvsirkel ved midlere frekvenser samt et mindre bidrag ved lavere frekvenser. I tillegg observeres et induktansbidrag. Følgelig ble ekvivalentkretsen $LR_1(R_2Q_2)(R_3Q_3)$ benyttet ved dekonvoluttering, der (R_iQ_i) betegner en parallellkobling mellom en motstand og et konstant-fase-element (se avsnitt 2.4.3). Tallene 1, 2 og 3 indikerer henholdsvis bidrag fra bulk, korngrenser og elektrode. Ved 400 °C kan de samme to halvsirklene observeres, men begge motstandsbidragene har økt. Ettersom ingen induktansbidrag kan observeres ved denne temperaturen, ble ekvivalentkretsen $R_1(R_2Q_2)(R_3Q_3)$ benyttet. Ved 200 og 300 °C blir et relativt lite bidrag synlig ved de høyeste frekvensene. Det observeres dermed tre halvsirkler i Nyquistdiagrammet, og ekvivalentkretsen $(R_1Q_1)(R_2Q_2)(R_3Q_3)$ ble følgelig benyttet.



Figur 5.4: Representative impedansspektra fra temperaturene 200, 300, 400 og 600 °C. Målingene ble gjort i frekvensintervallet 3 MHz-1 Hz.

Resultatet fra dekonvolutteringen av de utvalgte spektrene er vist i Tabell 5.4, der kapasitansen til konstant-fase-elementet er beregnet ved likning (2.42). Her framgår det at det lavfrekvente bidraget tar kapasitansverdier typisk for elektrodeprosesser ($C > 1 \cdot 10^{-6}$ F/cm), mens bidraget ved midlere frekvenser viser kapasitanser typisk for korngrenserespons ($C = 1 \cdot 10^{-10}$ - $1 \cdot 10^{-8}$). Videre viser det høyfrekvente bidraget synlig ved 200 og 300 °C, kapasitanser på $\sim 7 \cdot 10^{-12}$ F/cm, hvilket er karakteristisk for bulk og parallelle korngrenser ($C = 1 \cdot 10^{-12}$ - $1 \cdot 10^{-10}$). Ved hjelp av likning (2.36) ble verdiene for bulkkapasitansen brukt til å regne ut materialets dielektriske konstant, ϵ_r . For temperaturene 200 og 300 °C ble ϵ_r funnet til å være henholdsvis 78 og 75. Dette stemmer godt overens med verdier rapportert av Kjølseth et al. [8] for $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, der ϵ_r ble bestemt til ~ 70 og ~ 90 for prøver sintret via henholdsvis "spark plasma" og "hot pressing". Videre beregnet Babilo et al. [44] den relative dielektriske konstanten for 20 mol% Y-dopet BaZrO_3 til 46, mens Yamazaki et al. [46] fant ϵ_r til å være 99 og 155 avhengig av kornstørrelse. De beregnede verdiene i denne oppgaven anses å ligge innenfor tidligere rapporterte verdier.

Tabell 5.4: Resultat fra dekonvoluttering av utvalgte impedansspektra vist i Figur 5.4. Verdiene er korrigerte for prøvens geometri, og målecellens bakgrunnskapasitans er trukket ifra.

T [°C]	R ₁ [kΩcm]	n ₁	C ₁ [pF/cm]	R ₂ [kΩcm]	n ₂	C ₂ [10 ⁻¹⁰ F/cm]	R ₃ [kΩcm]	n ₃	C ₃ [μF/cm]
600*	0,17	-	-	0,34	0,69	1,2	3,0·10 ⁻²	0,72	1,2
400	1,6	-	-	2,3	0,66	2,9	0,28	0,81	0,99
300	5,8	0,85	6,7	13	0,67	3,8	1,3	0,88	1,6
200	28	0,91	6,9	1,3·10 ²	0,68	4,0	-	-	-

*Verdien for induktansbidraget, L, ble beregnet til 1,3·10⁻⁶ H.

Beregningen av spesifikk bulkledningsevne, σ_{bulk} , og spesifikk korn grenseledningsevne, σ_{kg} , ble gjort ved hjelp av mursteinsmodellen (se avsnitt 2.4.4). Ettersom begge betingelsene $\sigma_{\text{bulk}} > \sigma_{\text{kg}}$ og $g \ll G$ er oppfylt, kan de spesifikke ledningsevneverdiene uttrykkes ved:

$$\sigma_{\text{bulk}} = \sigma_1 = \frac{1}{R_1} \quad (5.2)$$

$$\sigma_{\text{kg}} = \sigma_2 \cdot \frac{g}{G} = \frac{1}{R_2} \cdot \frac{C_1}{C_2} \quad (5.3)$$

der g og G er henholdsvis korn grensetykkelse og kornstørrelse. Beregning av σ_{kg} , krever dermed informasjon om både bulk- og korn grensekapasitansen om ikke de mikrostrukturelle parameterne, g og G er kjent. For temperaturer over 300 °C var det i utgangspunktet ikke mulig å observere motstandsbidraget fra bulk på grunn av frekvensbegrensninger på instrumentet. Ved høyere temperaturer måtte derfor bulkkapasitansen funnet ved 300 °C benyttes i utregningene av σ_{kg} . Ettersom kapasitansen til en ideell kondensator er uavhengig av temperatur, vil det trolig være rimelig å anta at bulkkapasitansen ikke endrer seg med temperatur.

På et senere tidspunkt, etter at prøven hadde stått lenge ved høye temperaturer, ble ledningsevnen funnet å være lavere enn tidligere observert for samme temperatur og atmosfære. Ved 400 °C var det da mulig å observere deler av motstandsbidraget fra bulk. Dekonvoluttering av disse dataene gav en bulkkapasitans på 6,7·10⁻¹² F/cm i tørr argon, hvilket er i overensstemmelse med kapasitansverdien funnet ved 300 °C for fuktig argon (se Tabell 5.4). I fuktig atmosfære ved 400 °C var mindre av bulk-halvsirkelen synlig, hvilket gjorde dekonvolutteringen vanskelig. Verdien ble imidlertid bestemt til ~8·10⁻¹² F/cm, fremdeles sammenliknbart med verdien funnet ved 300 °C. Dette sannsynliggjør at bulkkapasitansen funnet ved lavere temperaturer kan benyttes

i beregningen av σ_{kg} også ved høyere temperaturer, uten å innføre en altfor stor usikkerhet i den beregnede verdien.

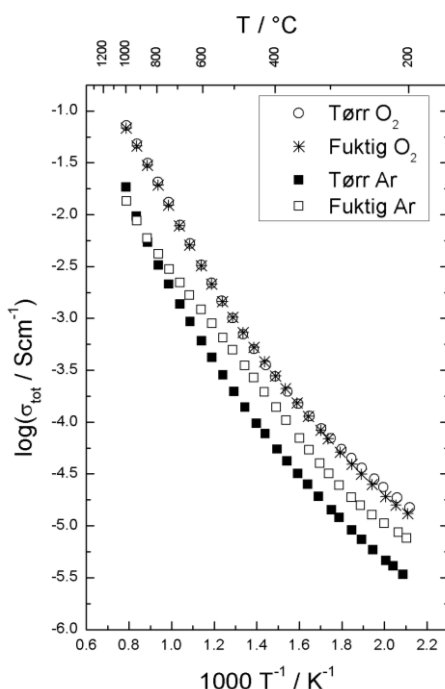
Bulk- og korngrensekapasitansen kan videre benyttes til å beregne korngrensetykkelse (jf. likning (2.40)), det vil si lengden av de to romladningslagene. I beregningen ble det, basert på SEM-bilder, antatt en gjennomsnittlig kornstørrelse på 1 μm . Dette gir en korngrensetykkelse på ~ 18 nm ved 300 °C i fuktig argon, hvilket virker som et rimelig resultat gitt tidligere rapporterte verdier (se avsnitt 3.3.3).

5.2.2. Ledningsevne som funksjon av temperatur

Prøvens ledningsevne ble målt som funksjon av temperatur med en konstant frekvens på 10 kHz i tørr, fuktig samt D_2O -fuktet oksygen og argon. Målingene ble gjort i temperaturintervallet 1000–200 °C med en avkjølingshastighet på 12 °C i timen.

Figur 5.5 viser totalledningsevne som funksjon av invers temperatur for målinger gjort i fuktig og tørr argon samt oksygen. Ledningsevnen målt i argon er til enhver tid lavere enn ledningsevnen målt i oksygen ved tilsvarende temperatur, og dette gjelder både tørre og fuktige atmosfærer. Forskjellen mellom argon og oksygen er imidlertid størst for tørre atmosfærer, noe som tyder på at ledningsevnen har et større ionisk bidrag under fuktige betingelser.

For målingene gjort i argon observeres en økning i ledningsevne med økende $p_{\text{H}_2\text{O}}$ fra ~ 800 –200 °C, og forskjellen på $\sigma_{\text{tørr}}$ og σ_{fuktig} øker noe med avtagende temperatur. Fra ~ 500 °C er imidlertid kurvene for fuktig og tørr atmosfære nærmest parallelle. For målingene gjort i oksygen er $\sigma_{\text{tørr}}$ og σ_{fuktig} tilnærmet like i hele temperaturintervallet. Ledningsevnen er dog noe høyere i fuktig oksygen for temperaturer mellom ca. 500 og 350 °C. Fra $T = 300$ –200 °C er $\sigma_{\text{tørr}} > \sigma_{\text{fuktig}}$.

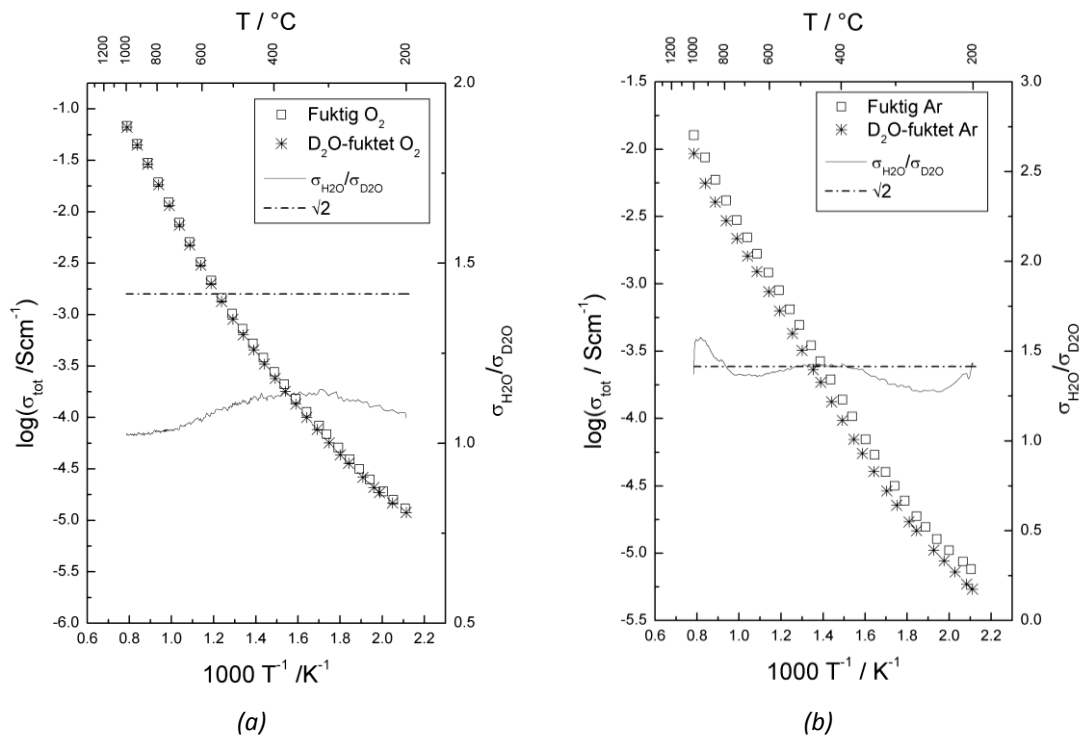


Figur 5.5: Totalledningsevnen til $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (10 kHz) som funksjon av invers temperatur for målinger gjort i tørr og fuktig argon og oksygen, målt med en avkjølingshastighet på 12 °C/t.

For å påvise eventuell protonledningsevne, ble ledningsevнемålinger gjort som funksjon av temperatur også for D_2O -fuktet atmosfære. Resultatene er vist i Figur 5.6a og b, der observasjonene fra D_2O -målingene sammenliknes med målingene gjort i H_2O -fuktet atmosfære for henholdsvis oksygen og argon. Figuren viser også den observerte isotopeffekten, $\frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_{\text{D}_2\text{O}}}$, for hver enkelt temperatur, og den forventede klassiske isotopeffekten ($\sqrt{2}$) er markert.

I oksygen måles en liten isotopeffekt. $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ og $\sigma_{\text{D}_2\text{O}}$ er nærmest identiske i temperaturintervallet 1000–800 °C. $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ er deretter større enn $\sigma_{\text{D}_2\text{O}}$, og forskjellen øker med avtagende temperatur ned til ~300 °C. Isotopeffekten blir imidlertid aldri større enn 1,1. I argon observeres en mer markant effekt: $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ er høyere enn $\sigma_{\text{D}_2\text{O}}$ i hele temperaturintervallet, og forholdet $\frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_{\text{D}_2\text{O}}}$ er tilnærmet lik $\sqrt{2}$. Det virker imidlertid overraskende at isotopeffekten nærmest er den samme i hele temperaturintervallet, hvilket tilsynelatende betyr at protonledningsevne bidrar i like stor grad ved 1000 °C som ved 300 °C. Et isotermt isotopskift ble derfor foretatt i argon ved 1000 °C, og resultatet viste en isotopeffekt på 1,05. I tillegg viser isoterme isotopskift ved lave temperaturer, et forhold mellom bulkledningsevnen i H_2O -fuktet og D_2O -fuktet argon på 1,2–1,3 (se Figur 5.14 og avsnitt 5.2.4). På bakgrunn av disse resultatene anses

følgelig isotopeffekten oppnådd under temperaturmålingene i argon ikke å være korrekte.



Figur 5.6: Totalledningsevne i H_2O - samt D_2O fuktet O_2 (a) og Ar (b) som funksjon av invers temperatur. Isotopeffekten, $\frac{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}}{\sigma_{\text{D}_2\text{O}}}$, er også plottet, og kvadratroten av 2 er markert.

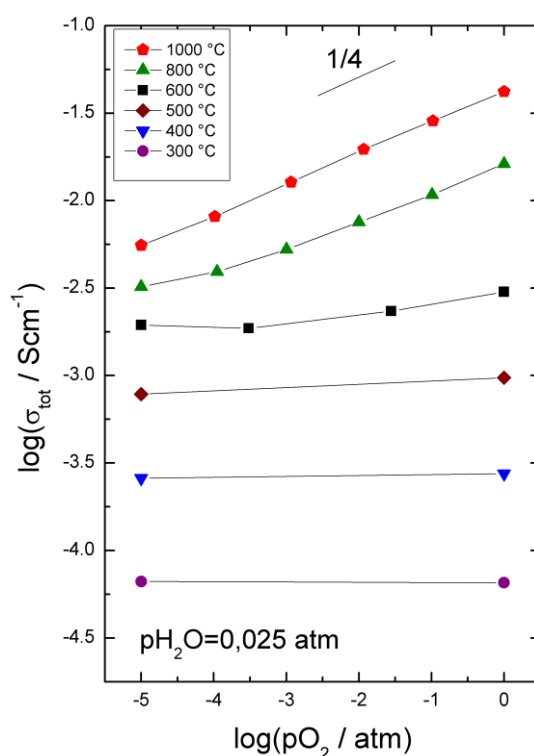
5.2.3. Ledningsevne som funksjon av $p(\text{O}_2)$ og $p(\text{H}_2\text{O})$

For temperaturavhengighetene presentert i foregående avsnitt ses en markant forskjell mellom totalledningsevnen målt i oksygen og argon og også en signifikant forskjell på fuktige og tørre atmosfærer under reduserende betingelser. Ved å måle isotermer som funksjon av p_{O_2} og $p_{\text{H}_2\text{O}}$, kan en bedre forståelse av den dominerende defektsituasjonen i materialet oppnås. Prøvens totalledningsevne (ved 10 kHz) ble derfor målt ved ulike oksygen- og vandamppartialtrykk ved forskjellige isoterme temperaturer.

I Figur 5.7 vises prøvens totalledningsevne som funksjon av p_{O_2} for ulike temperaturer. Selv om p_{O_2} -avhengigheten i følge resultatene presentert i foregående avsnitt var noe større i tørre atmosfærer, ble det valgt å gjøre målingene under fuktige betingelser, for

bedre å kunne kontrollere vanndamptrykket i gassen. For temperaturene 300, 400 og 500 °C observeres nærmest ingen endring i ledningsevne ved bytte fra ren argon til ren oksygen. Dette avviker fra observasjonene gjort under ledningsevнемålinger som funksjon av temperatur (se Figur 5.5), der en p_{O_2} -avhengighet kunne observeres helt ned til 200 °C. For de isoterme målingene gjort ved $T = 200$ °C ble det funnet at likevekt ikke var mulig å oppnå. Målingene i temperaturintervallet 300–600 °C preges også av svært lange likevektstider. Det er derfor svært sannsynlig at likevekt ikke har vært mulig å oppnå med en avkjølingshastighet på 12 °C/t, og at observasjonene gjort under temperaturavhengighetene ved lavere temperaturer derfor egentlig gjenspeiler en defektsituasjon gjeldende for temperaturer over 600 °C.

I temperaturintervallet 600–1000 °C ses en klar effekt av oksygen, og p_{O_2} -avhengigheten øker med økende temperatur. Ved 1000 °C framviser materialet en økning i ledningsevne proporsjonal med $p_{O_2}^{1/4}$, hvilket indikerer at totalledningsevnen domineres av elektronhull.

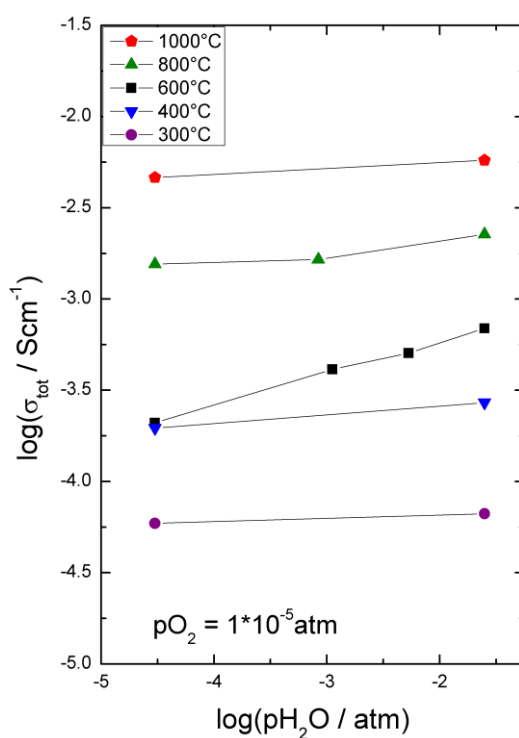


Figur 5.7: Prøvens totalledningsevne (10 kHz) som funksjon av p_{O_2} i fuktige atmosfærer.

I Figur 5.8 vises prøvens totalledningsevne som funksjon av vanndamppartialtrykk målt ved ulike temperaturer. Til tross for vanskelighetene med nøyaktig å kontrollere p_{O_2} , ble målingene gjort i argon, ettersom temperaturavhengighetene viste liten effekt av

vanndamp under oksiderende betingelser. Det må her bemerkes at det er knyttet en viss usikkerhet til målepunktene, da likevektene i temperaturintervallet 300–600 °C var svært trege.

Ved 300 og 400 °C observeres nærmest ingen p_{H_2O} -avhengighet. Dette samsvarer ikke med temperaturavhengighetene presentert i foregående avsnitt, der effekten av vanndamp økte med avtagende temperatur (se Figur 5.5). Tilsvarende som for p_{O_2} -avhengighetene skyldes trolig avviket mellom målingene problemer med å oppnå likevekt. Ved 600 og 800 °C kan det ses at ledningsevnen stiger med økende p_{H_2O} , og effekten er størst ved 600 °C. Ved 1000 °C flater så kurven ut og ingen p_{H_2O} -avhengighet observeres.



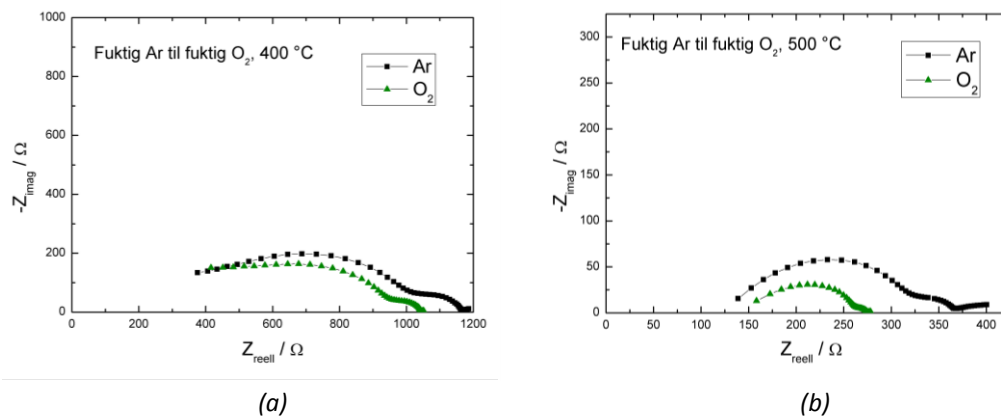
Figur 5.8: Prøvens totalledningsevne som funksjon av p_{H_2O} i argon.

Ledningsevne som funksjon av p_{O_2} ved lave temperaturer

For å kunne studere de elektriske egenskapene i korn grensene, ble det i temperaturintervallet 300–600 °C foretatt impedanssveip. Spesielt ble det gjennomført forsøk der impedansspektroskopi ble gjort som funksjon av tid. Disse transiente målingene gjør det mulig å avdekke eventuelle kinetiske og/eller termodynamiske

forskjeller mellom bulk- og korngrenseområdene under bytte av atmosfære rundt prøven.

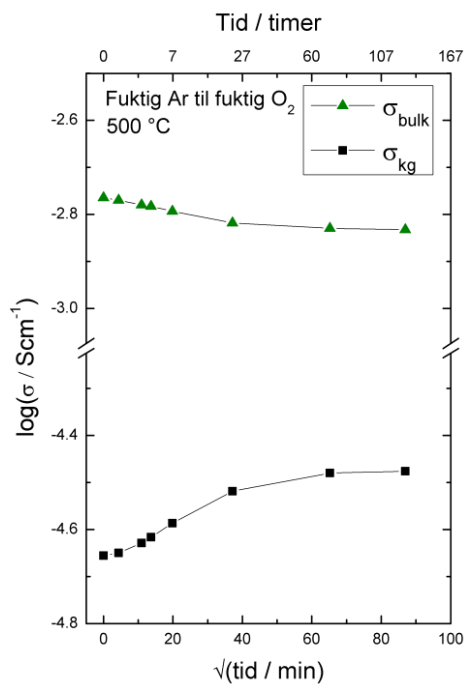
I Figur 5.9 vises impedanssveip gjort i argon og oksygen ved 400 (a) og 500 °C (b). Frekvensintervallet benyttet, var henholdsvis 3 MHz - 1 Hz og 5 MHz - 1 Hz. Ved begge temperaturer kan det ses at bulkmotstanden øker med økende p_{O_2} , mens den totale korngrensemotstanden, $\sigma_{kg,total}$, avtar. Dekonvoluttering av sveipene bekreftet observasjonene (se Tabell 5.5). Under gassbyttet fra argon til oksygen ble det i tillegg foretatt transiente impedansmålinger, men som vist i Figur 5.10, kunne det ikke observeres noen tidsmessig forskjell mellom endringene i bulkledningsevnen og den spesifikke korngrenseledningsevnen (heretter kalt korngrenseledningsevne). Tiden $t = 0$ markerer byttet fra fuktig argon til fuktig oksygen.



Figur 5.9: Sammenlikning av impedanssveip gjort i fuktig Ar og O_2 ved $T = 400$ °C (a) og 500 °C (b).

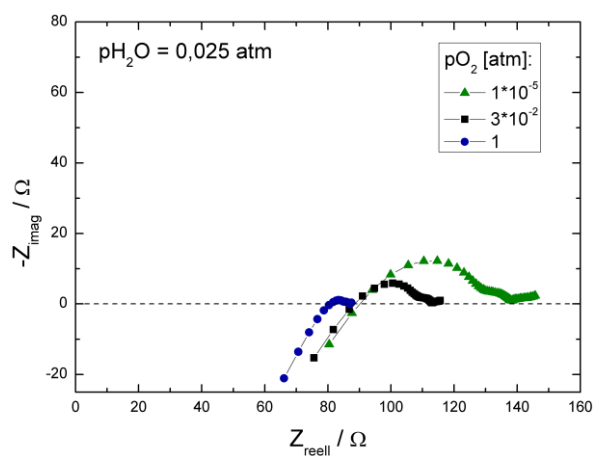
Tabell 5.5: Resultat fra dekonvoluttering av impedanssveipene vist i Figur 5.9. Verdiene er korrigerte for prøvens geometri, og målecellens bakgrunnskapasitans er trukket ifra.

T [°C], atmosfære	R_1 [kΩcm]	R_2 [kΩcm]	n_2	C_2 [10^{-10} F/cm]	σ_{bulk} [S/cm]	σ_{kg} [S/cm]
400, fuktig Ar	1,4	2,6	0,68	3,5	$6,9 \cdot 10^{-4}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$
400, fuktig O_2	1,5	2,3	0,64	2,8	$6,5 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
500, fuktig Ar	0,58	0,69	0,75	4,6	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$
500, fuktig O_2	0,68	0,34	0,76	5,9	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$



Figur 5.10: Bulkledningsevne og spesifikk korngrenseledningsevne som funksjon av tid under byttet fra fuktig Ar til fuktig O_2 . Tiden $t = 0$ markerer gassbyttet.

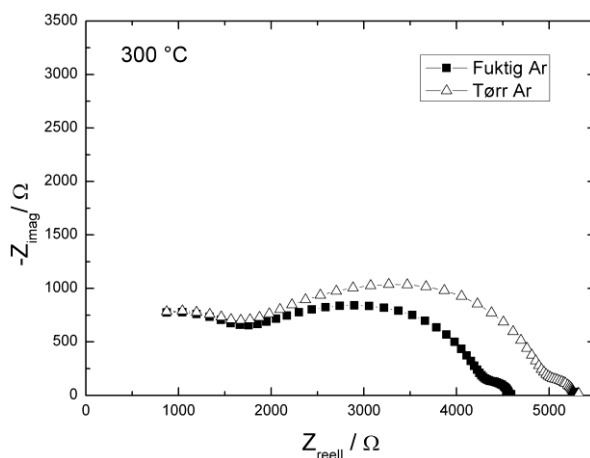
I Figur 5.11 vises impedanssveip gjort ved 600 °C for forskjellige oksygenpartialtrykk (angitt i figuren). Ved denne temperaturen kan det ses at både bulkmotstanden og den totale korngrensemotstanden avtar med økende p_{O_2} , som forventet ut ifra p_{O_2} -avhengigheten vist i Figur 5.7. Ved 300 °C ble det ikke observert noen signifikant effekt av p_{O_2} verken i korngrenser eller bulk.



Figur 5.11: Sammenlikning av impedanssveip gjort ved ulike oksygenpartialtrykk (angitt i figuren) ved 600 °C.

Ledningsevne som funksjon av p_{H_2O} ved lave temperaturer

I Figur 5.12 vises impedanssveip gjort i fuktig og tørr argon ved 300 °C. Likevektstiden var ved denne temperaturen svært lang, og selv etter tre uker var fullstendig likevekt i tørr atmosfære ikke oppnådd. Den kvalitative trenden synes imidlertid klar; mens et skifte fra tørre til fuktige betingelser resulterer i en økning i den totale korngrenseledningsevnen, er bulkledningsevnen upåvirket, noe som bekreftes av de dekonvoluterte dataene vist i Tabell 5.6. Liknende observasjoner er gjort i en studie av Tao og Irvine [36], der bulk- og total korngrenseledningsevne ble målt som funksjon av tid under bytte fra tørr til fuktig 5 % H_2 i Ar ved 350 °C. Bulkledningsevnen forble konstant i hele måleperioden (to døgn), mens den totale korngrenseledningsevnen økte de første 25 timene.

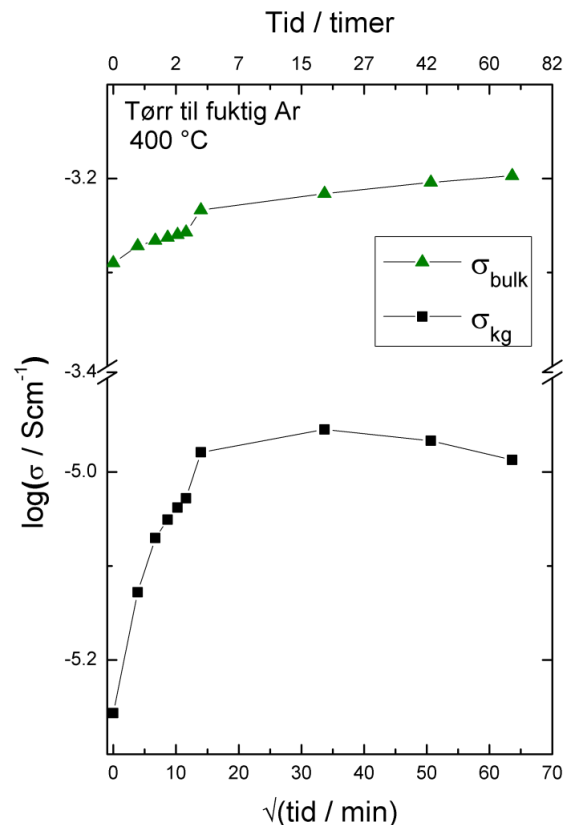


Figur 5.12: Sammenlikning av impedanssveip gjort i fuktig og tørr Ar ved 300 °C.

Tabell 5.6: Utvalgte resultater fra dekonvoluttering av impedanssveipene vist i Figur 5.12. Verdiene er korrigerte for prøvens geometri, og målecellens bakgrunns kapasitans er trukket ifra.

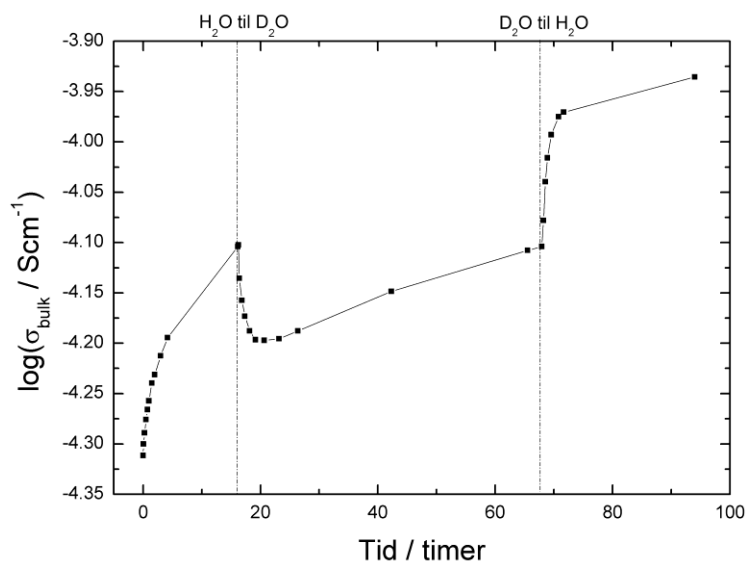
Gassatmosfære	σ_{bulk} [S/cm]	σ_{kg} [S/cm]
Fuktig Ar	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$
Tørr Ar	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$

Hydratiseringens tidsavhengighet for bulk- og korngrenseområdene ble også undersøkt ved 400 °C, og resultatene vises i Figur 5.13. Det kan observeres at et bytte fra tørr til fuktig argon resulterer i en rask økning i σ_{kg} , mens σ_{bulk} øker langsommere. Etter ~20 timer går σ_{kg} gjennom et maksimum og begynner så å avta. Bulkledningsevnen fortsetter derimot å stige.

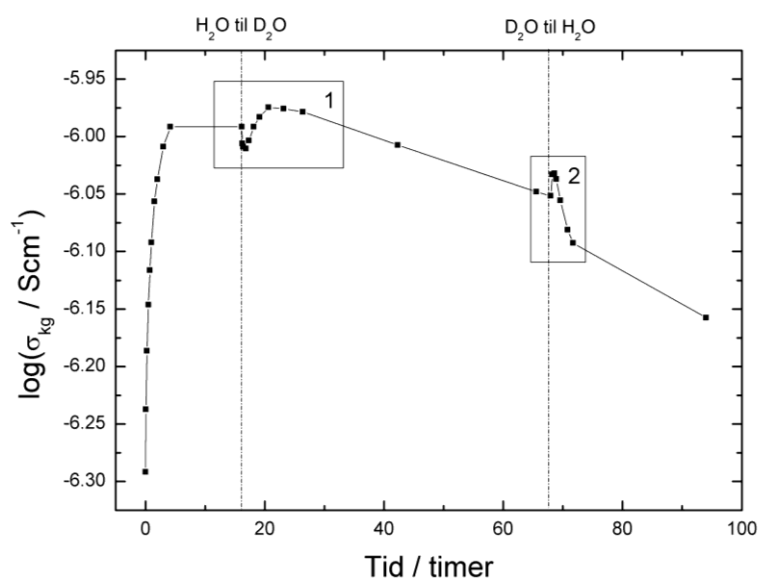


Figur 5.13: Bulkledningsevne og spesifikk korngrenseledningsevne som funksjon av tid under bytte fra tørr til fuktig Ar. Tiden $t = 0$ markerer gassbyttet.

Senere forsøk gjort i fuktig argon, der prøven hadde stått lenger i denne atmosfæren, viser at bulkledningsevnen trolig fortsetter å øke, mens korngrenseledningsevnen fortsetter å avta og nærmer seg ledningsevnen målt i tørr argon. Forsøket ble derfor gjentatt der prøven fikk stå lenger i fuktig atmosfære. Resultatene er vist i Figur 5.14 og Figur 5.15 der henholdsvis σ_{bulk} og σ_{kg} er plottet mot tid. Tiden $t = 0$ markerer som tidligere byttet fra tørr til fuktig argon. I tillegg ble det foretatt isotopskift underveis, som markert i figuren. Det bemerkes at prøven, etter å ha stått lenge ved høye temperaturer, framviste en ledningsevne som var tilnærmet én størrelsesorden lavere enn ledningsevnen observert tidligere ved 400 °C.



Figur 5.14: Spesifikk bulkledningsevne som funksjon av tid under byttet fra tørr til fuktig Ar ved 400 °C. Isotopskiftene som ble gjort underveis er markert i figuren.



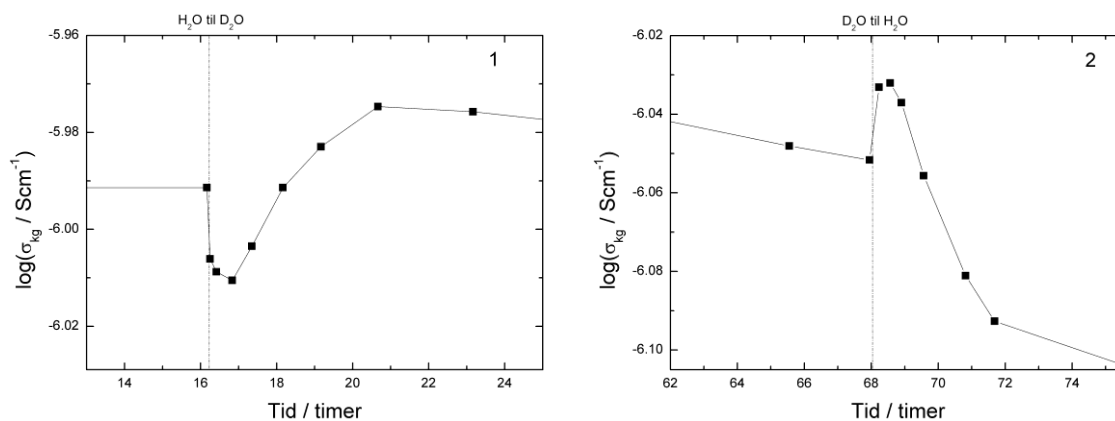
Figur 5.15: Spesifikk korngrenseledningsevne som funksjon av tid under byttet fra tørr til fuktig Ar ved 400 °C. Isotopskiftene som ble gjort underveis er markert i figuren.

For både bulk- og korngrenseledningsevnen observeres samme trend som tidligere; mens det for σ_{kg} ses en rask økning som så flater ut, øker σ_{bulk} langsommere⁶. Videre observeres en klar effekt av begge isotopskiftene på bulkledningsevnen. σ_{bulk} synker brått etter byttet fra H_2O -fuktet til D_2O -fuktet argon for så å fortsette å stige. Stigningen er et resultat av at materialet fremdeles tar opp vann ettersom isotopbyttet

⁶ På grunn av den lange tidsperioden er det vanskelig å observere dette fra figurene.

ikke ble gjort på et tidspunkt der likevekt var oppnådd. Ved skiftet fra D_2O tilbake til H_2O øker så ledningsevnen brått, for deretter å fortsette en mer moderat stigning sammenliknbar med stigningen observert som et resultat av vannopptak. Isotopeffekten, $\frac{\sigma_{H_2O}}{\sigma_{D_2O}}$, er ved de to skiftene henholdsvis 1,24 og 1,36, hvilket indikerer at protonledningsevne bidrar i relativt stor grad til den observerte bulkledningsevnen selv før materialet er fullstendig hydratisert.

For korngrenseledningsevnen er effekten av isotopskiftene mindre enn for bulk, men fremdeles signifikant. I Figur 5.16 vises en forstørrelse av område 1 og 2 fra Figur 5.15. Det kan ses at et bytte fra H_2O til D_2O gir et umiddelbart fall i ledningsevnen, men at σ_{kg} deretter stiger igjen og blir høyere enn ledningsevnen målt før isotopskiftet. Som funnet i det forrige forsøket, begynner så korngrenseledningsevnen å avta ettersom mer vann tas opp i materialet. På dette tidspunktet ble et nytt isotopskift foretatt tilbake til H_2O . Som det kan ses i Figur 5.16, førte dette til en brå økning i ledningsevnen. σ_{kg} avtok så imidlertid nesten like brått og ble lavere enn ledningsevnen målt før isotopskiftet. Ledningsevnen fortsatte så å avta i omtrent samme tempo som før byttet til H_2O . Isotopeffekten ved de to skiftene er 1,05.



Figur 5.16: Spesifikk korngrenseledningsevne som funksjon av tid. Figuren viser en forstørrelse av område 1 og 2 fra Figur 5.15.

Prøven ble stående i fuktig argon til likevekt var oppnådd både for bulk- og korngrenseledningsevnen (ikke vist i figurene). Resultatene fra dekonvoluttering av impedansdata oppnådd etter ~ 38 døgn er vist i Tabell 5.7 sammen med spesifikke ledningsevner beregnet i tørr argon og i korngrenseledningsevnenes tilsynelatende toppunkt (etter ca. 16 timer). Det kan ses at den endelige korngrenseledningsevnen i fuktig argon er lavere enn ledningsevnen observert i tørr argon.

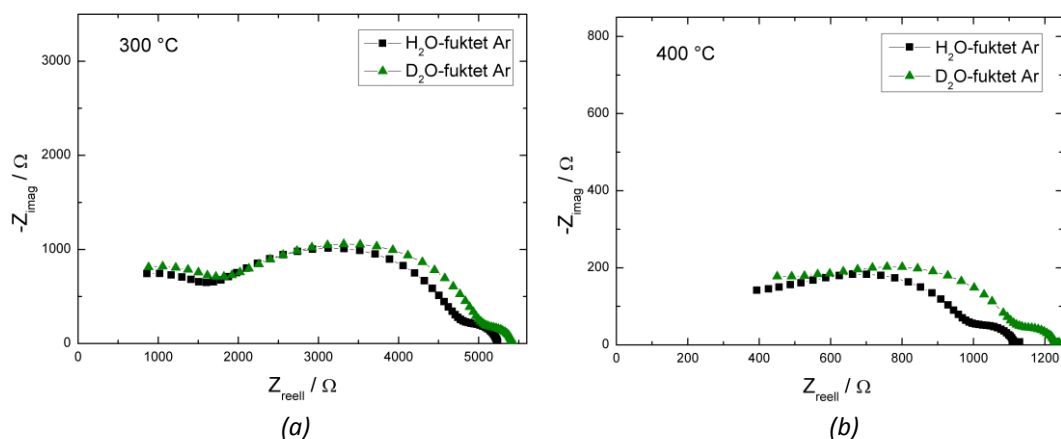
Tabell 5.7: Resultater fra dekonvoluttering av utvalgte impedanssveip gjort under byttet fra tørr til fuktig argon (se Figur 5.14 og Figur 5.15). Toppunktet for korngrenseledningsevnen er etter ca. 16 timer. Likevekt i fuktig argon ble oppnådd etter ca. 38 døgn (ikke vist i figurene).

Gassatmosfære	σ_{bulk} [S/cm]	σ_{kg} [S/cm]
Tørr Ar	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
Toppunkt σ_{kg}	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
Fuktig Ar	$2,6 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$

Materialets vanndampavhengighet ble også undersøkt ved 600 °C. Ettersom dekonvoluttering av impedanssveip ved denne temperaturen til tider var preget av stor usikkerhet, ble det ikke gjort tidsavhengige målinger, men impedanssveip for flere definerte vanndamppartialtrykk. Kvalitativt viste resultatene at både bulk- og korngrenseledningsevnen økte med økende $p_{\text{H}_2\text{O}}$.

5.2.4. Isotopeffekt ved isoterme målinger

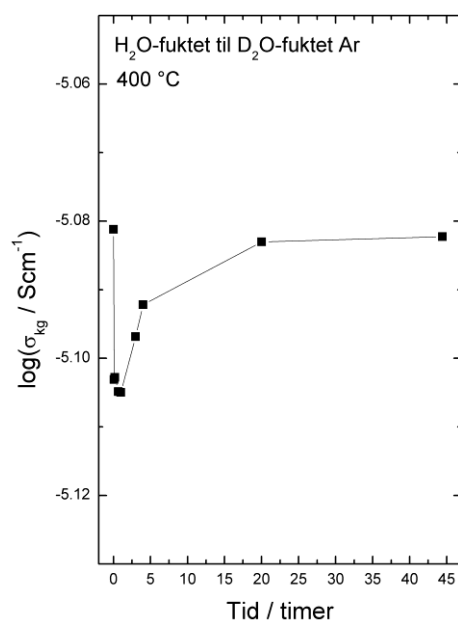
I Figur 5.17a og b vises impedanssveip gjort i H₂O-fuktet og D₂O-fuktet argon for henholdsvis 300 og 400 °C. Dekonvoluttering viser at det tilsynelatende kun er bulkledningsevnen som påvirkes av isotopskiftet, mens korngrenseledningsevnen forblir konstant (se Tabell 5.8). Isotopeffekten for bulk er ~1,1 ved 300 °C og ~1,2 ved 400 °C. Som vist i Figur 5.18, ble det imidlertid ved 400 °C observert en *transient* isotopeffekt i korngrensene. Det er her viktig å bemerke at mens de foregående isotopskiftene ble foretatt rundt korngrenseledningsevnnens toppunkt (se Figur 5.15), ble isotopskiftet ved 400 °C foretatt etter at prøven hadde stått nesten fire uker i fuktig atmosfære, det vil si at σ_{kg} nærmet seg ledningsevneverdien observert i tørr argon. Tilsvarende som for isotopskiftet vist i Figur 5.16 (område 1), kan det observeres at σ_{kg} først avtar for deretter å øke relativt raskt og til slutt nærme seg ledningsevneverdien i H₂O-fuktet argon. Den transiente isotopeffekten ble funnet å være tilnærmet lik 1,06, hvilket er samme effekt som for isotopbyttene vist i Figur 5.16.



Figur 5.17: Sammenlikning av impedanssveip gjort under isoterme målinger i H₂O- og D₂O-fuktet Ar ved 300 (a) og 400 °C (b).

Tabell 5.8: Utvalgte resultater fra dekonvoluttering av impedansspektrene vist i Figur 5.17. Verdiene er korrigerte for prøvens geometri, og målecellens bakgrunnskapasitans er trukket ifra.

T [°C], atmosfære	σ_{bulk} [S/cm]	σ_{kg} [S/cm]
300, H ₂ O-fuktet Ar	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-6}$
300, D ₂ O-fuktet Ar	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$
400, H ₂ O-fuktet Ar	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$
400, D ₂ O-fuktet Ar	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$



Figur 5.18: Spesifikk korngrenseledningsevne som funksjon av tid under byttet fra H₂O-fuktet til D₂O-fuktet Ar. Tiden $t = 0$ markerer gassbyttet.

6. Diskusjon

I dette kapittelet vil de eksperimentelle resultatene presentert i oppgaven diskuteres i lys av framlagt teori og litteratur. Først drøftes observasjoner gjort i forbindelse med karakterisering av materialet, for om mulig å finne en årsak til den observerte stabilitetsforskjellen mellom sintrede tabletter. Resultatene oppnådd fra målinger av totalledningsevnen benyttes deretter til å foreslå en defektstruktur. Videre diskuteres den spesifikke bulk- og korngrenseledningsevnenes trykk- og tidsavhengigheter.

6.1. Karakterisering

Røntgendiffraktogrammet for $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.6}$ kalsinert ved 1100 samt 1200 °C og sintret ved 1600 °C (prøve 2), viser at Braggtoppene ved lave 2θ er symmetriske, mens de virker å være sammensatt av to overlappende topper ved høye 2θ (se Figur 5.2). En økende forskyvning med 2θ indikerer, som forklart i avsnitt 5.1, en forskjell i enhetscelleparameter. En mulig forklaring på de observerte resultatene kan dermed være at materialet ikke er énfase, men består to faser med ulik sammensetning som resulterer i en forskjell i celleparameteren. Ettersom splitting av toppene kun er observerbart for 2θ større enn $\sim 70^\circ$, må de to fasene i så tilfelle ha en sammensetning som er svært lik. Som beskrevet i avsnitt 3.3.3, ble det i en studie av Azad et al. [35] funnet at $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.6}$, avhengig av syntesemetode og sintringstemperatur, kan bestå av to faser, α og β , der α -fasen har en noe mindre enhetscelle enn β -fasen. Det kan tenkes at dette også er tilfellet for materialet undersøkt i denne oppgaven, og at forskjellen i celleparameter dermed skyldes små strukturelle ulikheter og ikke en forskjell i kjemisk sammensetning. Dannelsen av et énfasemateriale må i så tilfelle hindres av treg kinetikk. I studien av Azad et al. [35] ble det observert at α -fasen i større grad ble dannet i prøver sintret på høy temperatur eller i prøver der to sintringssteg var gjennomført. Dette tyder på at α -fasen er den termodynamisk stabile fasen og at β -fasen er metastabil.

Effekt av kalsineringsstemperatur

Overstøkiometri av barium i akseptordopet BaZrO_3 har ved flere tilfeller vist seg å resultere i kjemisk ustabile prøver som dekomponerer under reduserende og fuktige betingelser eller ved oppbevaring i luft [36, 37, 47]. Som presentert i Tabell 5.1 og Tabell 5.2, viser resultatene fra EDS-analysen gjort på pulver 1 (kalsinert ved 1100 °C) og pulver 2 (kalsinert ved 1100 og 1200 °C), konsekvent et høyere bariuminnhold i

førstnevnte pulver. Dette kan dermed muligens gi en forklaring på stabilitetsforskjellen mellom prøve 1 (kalsinert ved 1100 °C samt sintret ved 1600 °C), og prøve 2. Det må imidlertid bemerkes at kvantisering ved EDS ikke er nøyaktig, og at resultatene dermed kun kan brukes som en indikasjon på at det er en forskjell i kjemisk sammensetning mellom de to pulverne. Fra EDS-analysen foretatt etter sintring (se Tabell 5.3), kan det i tillegg ses at det tilsynelatende ikke er overstøkiometri av barium i noen av prøvene og at det ikke lenger er en signifikant forskjell i bariuminnhold mellom de to tablettene.

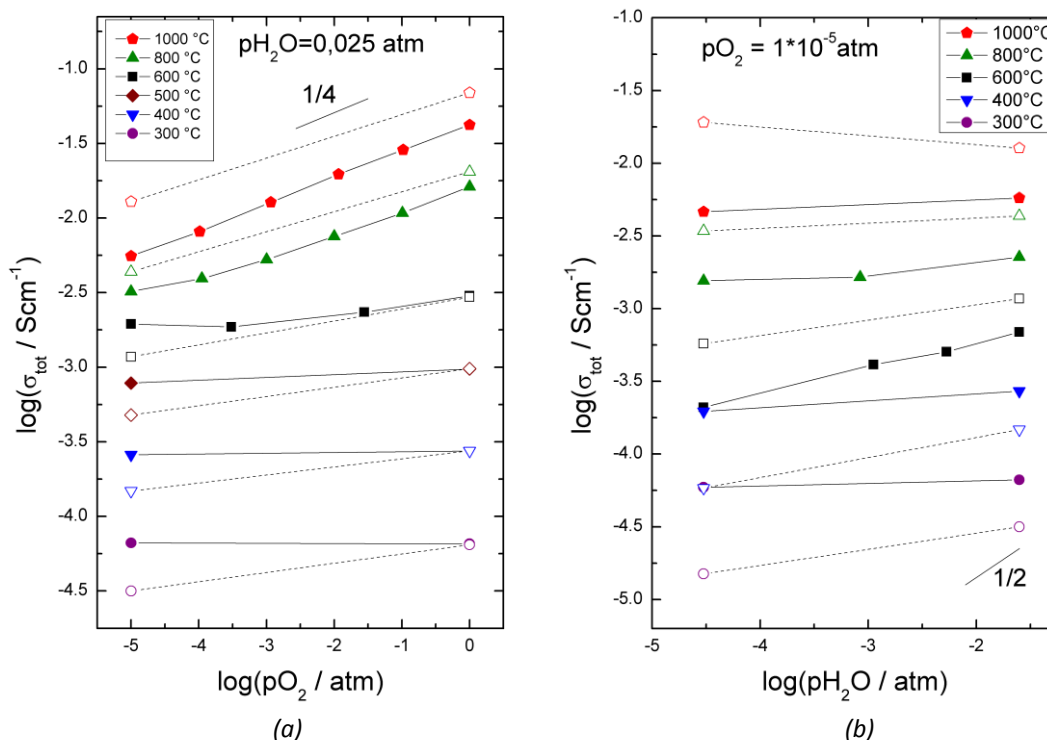
Røntgendiffraktogrammene for prøve 1 og 2 er vist i Figur 5.3, der det kan ses at toppene til prøve 1 er forskjøvet til venstre i forhold til prøve 2. Som tidligere forklart (se avsnitt 5.1), indikerer dette at prøve 1 har en noe større enhetscelle. Ettersom barium har en klart større ionic radius enn de andre kationene tilstede i materialet, kan denne forskjellen muligens være resultatet av en forskjell i bariuminnhold. I en studie av Magrez og Schober [74] ble det konkludert med at den optimale kalsinerings-temperaturen for $\text{Ba}_{0.99}\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -pulver er 1250 °C. Under denne temperaturen ble det funnet rester av BaCO_3 , mens det for høyere temperaturer ble funnet at enhetscelleparameteren avtok med kalsinerings-temperatur, noe forfatterne mente kunne forklares med termisk ustabilitet og avdampning av bariumoksid. På bakgrunn av dette kan det tenkes at det i pulveret kalsinert ved 1200 °C er frigjort noe mer BaO under kalsineringen, som så har dampet av. Ettersom begge prøvene ble tildekket under sintring, for kinetisk å hindre bariumavdampning, vil dermed resultatet være et noe høyere bariuminnhold i prøven sintret fra pulver 1.

Kjemisk ustabilitet er imidlertid i litteraturen kun observert for prøver som har overstøkiometri av barium, noe som ikke synes å være tilfellet basert på EDS-analysen. En mulig forklaring på dette kan være at det i prøve 1 finnes bariumrike korn som dekomponerer og fører til at prøven sprekker opp. Denne forklaringen styrkes av at de ustabile prøvene ikke pulveriseres, men kun sprakk opp visse steder, og at relativt store deler av prøven tilsynelatende har holdt seg stabile under oppbevaring i eksikator over lang tid. Stabilitetsforskjellene observert mellom prøve 1 og 2 kan dermed tenkes å være et resultat av bariumrike områder i prøve 1. Det må imidlertid nok en gang bemerkes at EDS ikke er en fullverdig kvantitativ analysemetode. Ved å gjøre kjemisk analyse med mikrosonde kunne en mer nøyaktig sammensetning av pulver/prøver blitt bestemt, som videre kunne tenkes å gi svar på den observerte stabilitetsforskjellen.

6.2. Defekter i $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

For å kunne gjøre en tilpasning av den målte totalledningsevnen, slik at prøvens transport- og hydratiseringsparametere kan estimeres, må det utledes en forenklet ledningsevnemodell for prøven. Observerte atmosfæreavhengigheter danner, som tidligere nevnt, et bilde av materialets defektsituasjon. Målte trykk- og temperaturavhengigheter, kan dermed, på bakgrunn av den totale elektronøytraliteten samt Brouwerdiagrammene utledet i oppgavens teoridel (se henholdsvis likning (2.14) og Figur 2.1), gi et bilde av defektstrukturen til $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Som introdusert i resultatdelen, er det dog til tider store avvik mellom avhengighetene observert fra isoterme målinger og målinger gjort som funksjon av temperatur (isobare målinger). Før mulige defektsituasjoner kan diskuteres, må det derfor avgjøres hvilke av målingene som anses å være korrekte.

I Figur 6.1a og b er henholdsvis isoterme p_{O_2} - og $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -målinger plottet sammen med tilsvarende målepunkt hentet fra temperaturavhengighetene (se Figur 5.5). Fylte symboler angir isoterme avhengigheter, mens åpne symboler angir isobare avhengigheter.



Figur 6.1: Ledningsevne som funksjon av p_{O_2} (a) og $p_{\text{H}_2\text{O}}$ (b). Resultatene fra de isoterme målingene (fylte symboler) er sammenliknet med tilsvarende målepunkter hentet fra temperaturavhengighetene vist i Figur 5.5 (åpne symboler).

Ved $T = 1000, 800$ og $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ gir målingene relativt samsvarende p_{O_2} -avhengigheter. Ved $300\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ observeres imidlertid nærmest ingen p_{O_2} -avhengighet fra de isoterme målingene, mens det fra de isobare målingene kan ses samme avhengighet som for $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (se Figur 6.1a). Likevektstiden ved lave temperaturer er, som tidligere nevnt, lang, og det er svært sannsynlig at avkjølingshastigheten på $12\text{ }^{\circ}\text{C/t}$ er for rask til at likevekt kan oppnås. I fuktig oksygen gir de to målingene nøyaktig samme ledningsevne. En forklaring på avviket mellom avhengighetene kan dermed være at materialet i argonatmosfære ikke hydratiseres tilstrekkelig, slik at prøven har en høyere konsentrasjon av oksygenvakanser enn det som er tilfellet i de isoterme målingene. Forklaringen støttes av at ledningsevnen også i de isoterme *vanndamp-avhengighetene* er høyere enn ledningsevnen målt som funksjon av temperatur i fuktig argon (se Figur 6.1b). De isoterme p_{O_2} -avhengighetene antas følgelig å gi det mest korrekte bildet av defektsituasjonen ved lave temperaturer.

Ved $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ observeres en reduksjon i ledningsevnen med økende vanndamptrykk i de isobare målingene (se Figur 6.1b). Dette kan indikere at det selv ved høye temperaturer er protoner tilstede i materialet som undertrykker hullkonsentrasjonen. Ettersom den foregående temperaturavhengigheten ble målt i oksiderende atmosfære, kan observasjonen også forklares ved at det ikke var oppnådd fullstendig likevekt da målingene i tørr argon ble satt i gang, og at den målte ledningsevnen under tørre betingelser derfor er for høy. Denne forklaringen støttes av observasjonene fra de isoterme målingene, der ledningsevnen er noe høyere i fuktig atmosfære. Dette tatt i betraktning, viser de isoterme og isobare målingene relativt samsvarende $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengigheter i temperaturintervallet $600\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Målingene som funksjon av vanndamppartialtrykk preges i enda større grad enn oksygenavhengighetene av trege likevekter. Dette er trolig årsaken til avviket mellom $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighetene fra de isobare og isoterme målingene observert ved 300 og $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (se Figur 6.1b). En mulig forklaring kan være at det ved lave temperaturer er vanskelig å bli kvitt vannet i den hydratiserte prøven. Den kinetiske begrensningen vil imidlertid være mindre ved høye temperaturer, og de isobare målingene gjort fra $1000\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ vil følgelig kunne gi et lavere, og muligens mer korrekt, vanninnhold i prøven under tørre betingelser. Dette vil resultere i en større $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighet og kan dermed forklare det observerte avviket. På bakgrunn av dette ble det gjort en vanndampavhengighet ved $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, der prøven først ble brakt til likevekt i tørr argon ved $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Etter oppnådd likevekt ved $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, ble det deretter byttet til fuktig argon. Resultatene viste en tilsvarende $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengighet som observert i de isobare målingene. Dette indikerer at målingene gjort som funksjon av temperatur gir et mer korrekt bilde av defektsituasjonen i materialet, selv om avkjølingshastigheten trolig har hindret noe opptak av vann.

For både p_{O_2} - og p_{H_2O} -avhengighetene kan det ses at de isobare kurvene viser en høyere ledningsevne enn de isoterme kurvene ved høye temperaturer. Som nevnt i avsnitt 5.2.3, var ledningsevnen målt ved lave temperaturer generelt én størrelsesorden lavere sammenliknet med målinger gjort ved tilsvarende temperatur og atmosfære før høytemperaturmålingene ble gjennomført. Dette tyder på at det har foregått en degradering av materialet under de isoterme målingene ved de høyeste temperaturene, hvilket trolig kan forklare avviket.

På bakgrunn av overnevnte antakelser, kan det nå utledes en forenklet ledningsevne-modell for $BaPr_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$. I første omgang diskuteres prøvens p_{O_2} -avhengigheter.

Prøven viser en økning i ledningsevne tilnærmet proporsjonal med $p_{O_2}^{1/4}$ ved de høyeste temperaturene (se Figur 6.1a). Tilsvarende p_{O_2} -avhengighet kan finnes for konsentrasjonsøkningen av elektronhull i defektsituasjoner der akseptordopanten kompenseres av ioniske defekter (se Figur 2.1a). Selv om hullene i dette tilfellet er minoritetsdefekter, og konsentrasjonen dermed er lavere enn konsentrasjonen av de ioniske defektene, vil elektronhullene ved høye temperaturer dominere ledningsevnen på grunn av høyere mobilitet. Den observerte avhengigheten indikerer dermed at den dominerende defektsituasjonen kan knyttes til området i Brouwerdiagrammet der akseptordopanten kompenseres av protoner og/eller oksygenvakanser:

$$2[v_{\ddot{O}}] + [OH_{\dot{O}}] = [Y'_{Zr}] \quad (6.1)$$

Som beskrevet i avsnitt 3.3.3, fant Bohn og Schober [45], i motsetning til dette, at bulkledningsevnen til Y-dopet $BaZrO_3$ under fuktige atmosfærer var uavhengig av p_{O_2} opp til 700 °C. Ved tørre atmosfærer ble det imidlertid funnet en avhengighet som samsvarer med observasjonene gjort her i fuktig argon (se Figur 3.5). Med tanke på at akseptordopet $BaPrO_3$, som tidligere beskrevet, domineres av hullledningsevne over et relativt stort p_{O_2} - og temperaturintervall [60], er det naturlig å tro at $BaPr_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ i større grad vil preges av p-ledningsevne enn rent akseptordopet $BaZrO_3$. Dette kan trolig forklare at den målte ledningsevnen også i fuktig atmosfære domineres av hull ved høye temperaturer.

Ved 600 og 800 °C ses en utflatning av ledningsevnen ved de laveste oksygenpartialtrykkene. Dette kan forklares med at hullkonsentrasjonen reduseres ved lave p_{O_2} og at ledningsevnen dermed får et større ionisk bidrag.

I temperaturintervallet 300–500 °C er ledningsevnen tilnærmet uavhengig av p_{O_2} , noe som indikerer at ledningsevnen her domineres av ioniske defekter. Basert på den tydelig observerbare isotopeffekten i bulkledningsevnen (se Tabell 5.8 og Figur 5.14), konkluderes det med at protoner i stor grad bidrar til totalledningsevnen i fuktig argon

ved disse temperaturene. Dette samsvarer med observasjonene gjort av Schober og Bohn [32, 45].

I temperaturintervallet 300–600 °C øker ledningsevnen med økende p_{H_2O} (se Figur 6.1b), hvilket indikerer en økt konsentrasjon av protoner ved økende vanndamptrykk. Dette bekreftes videre av den observerte isotopeffekten ved lave temperaturer. Ved 800 og 1000 °C flater så vanndampavhengigheten ut, noe som tyder på at oksygenvakanser her bidrar til totalledningsevnen. Videre kan det ses at den observerte p_{H_2O} -avhengigheten er mindre enn $p_{H_2O}^{1/2}$, som er å forvente for konsentrasjonsøkningen av protoner i området gitt ved:

$$2[v_{\ddot{O}}] = [Y'_{Zr}] \quad (6.2)$$

Dette kan være et resultat av at akseptordopanten ikke kompenseres fullstendig av protoner selv under fuktige betingelser, men at defektsituasjonen gjeldene for ledningsevnen i fuktig atmosfære bedre beskrives av elektronøytraliteten gitt ved:

$$[OH_{\ddot{O}}] + 2[v_{\ddot{O}}] = [Y'_{Zr}] \quad (6.3)$$

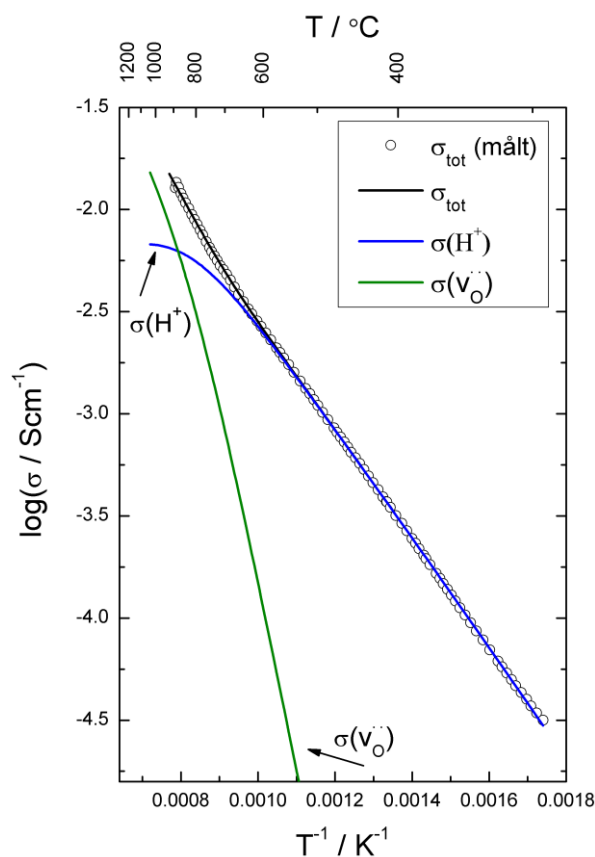
Tatt i betraktning de svært lange likevektstidene som er observert for hydratisering av materialet, må det ved de laveste temperaturene forventes at prøven ikke er fullstendig hydratisert i fuktige betingelser. Som tidligere forklart er avkjølingshastigheten trolig for rask til at materialet hydratiseres fullstendig i fuktig argon.

6.3. Kurvetilpasning av totalledningsevnen

Ved å tilpasse prøvens totalledningsevne til den forenklede defektmodellen diskutert i foregående avsnitt, kan prøvens transport- og hydratiseringsparametere estimeres. Det ble under tilpasningen valgt å se bort ifra måledata under 300 °C på grunn av lange likevektstider. Selve tilpasningen ble gjort med programmet *TableCurve 2D* [75], og likningene benyttet til de forskjellige modelleringene er gitt i Appendix 2. Dopantkonsentrasjonen ble holdt konstant og satt til 10 mol%.

Totalledningsevnen temperaturavhengighet i fuktig argon ble, på bakgrunn av observerte p_{O_2} -avhengigheter (se Figur 6.1a), forsøkt tilpasset en modell der oksygenvakanser og protoner dominerer ledningsevnen ved henholdsvis høy og lav temperatur. Ettersom hydratiseringsentropien, ΔS_{hydr} , for protonledende oksider typisk tar verdier i området -120 ± 40 J/mol K [25], fikk parameteren kun variere innenfor dette intervallet. Resultatet fra tilpasningen er vist i Figur 6.2, der de eksperimentelle dataene sammenliknes med den tilpassede totalledningsevnen. De partielle lednings-

evnene for protoner og oksygenvakanser er også vist. Parameterne bestemt under tilpasningen er gitt i Tabell 6.1 sammen med oppgitt standardavvik fra modelleringen. Det kan ses at usikkerheten i transportparameterne for oksygenvakanser er svært stor. For å undersøke holdbarheten av disse ble derfor totalledningsevnenes temperaturavhengighet i tørr oksygen tilpasset, der akseptordopanten ble antatt å være kompensert av oksygenvakanser og hull ved henholdsvis høy og lav temperatur. Transportparameterne for både vakanser og hull fikk variere fritt under tilpasningen, og resultatet er vist i Tabell 6.2. Det kan ses at den beregnede mobilitetsentalpien for vakansene er helt sammenfallende med tilpasningen gjort i fuktig argon, og at usikkerheten er lav. Verdien anses dermed å være relativt sikker. Tilpasningen av den preekspontielle faktoren preges imidlertid fremdeles av stor usikkerhet. Merk at dannelsesentropien for oksygenvakanser er erstattet med en konstant, K_0 , ettersom elektronhull inngår i dannelsesreaksjonen.



Figur 6.2: Totalledningsevne i fuktig Ar som funksjon av invers temperatur sammen med partielle ledningsevner for oksygenvakanser og protoner. De heltrukne linjene er modellerte kurver.

Tabell 6.1: Tilpassede parametre funnet fra totalledningsevnen temperaturavhengighet i fuktig Ar. Oppgitt usikkerhet er standardavviket gitt i tilpasningen.

ΔS_{hydr} [J/molK]	ΔH_{hydr} [kJ/mol]	$u_0(OH_O^\cdot)$ [cm ² K/Vs]	$\Delta H_{\text{mob}}(OH_O^\cdot)$ [kJ/mol]	$u_0(v_O^{\cdot\cdot})$ [cm ² K/Vs]	$\Delta H_{\text{mob}}(v_O^{\cdot\cdot})$ [kJ/mol]
-91 ± 25	-130 ± 49	$12,3 \pm 0,2$	$57,0 \pm 0,1$	$10^{1,4 \pm 1,7}$	56 ± 49

Tabell 6.2: Tilpassede parametre funnet fra totalledningsevnen temperaturavhengighet i tørr O₂. Oppgitt usikkerhet er standardavviket gitt i tilpasningen.

K_0	$\Delta H_d(v_O^{\cdot\cdot})$ [kJ/mol]	$u_0(h^\cdot)$ [cm ² K/Vs]	$\Delta H_{\text{mob}}(h^\cdot)$ [kJ/mol]	$u_0(v_O^{\cdot\cdot})$ [cm ² K/Vs]	$\Delta H_{\text{mob}}(v_O^{\cdot\cdot})$ [kJ/mol]
508 ± 69	57 ± 1	4 ± 1	47 ± 3	180 ± 21	55 ± 2

Under antakelsen om konstant protonkonsentrasjon i temperaturintervallet 300–500 °C i fuktig argon, ble mobilitetsentalpien for protoner bestemt til 57 ± 2 kJ/mol, hvilket samsvarer med verdien bestemt ved tilpasning av totalledningsevnen (se Tabell 6.1). Dette er likevel noe høyere enn mobilitetsentalpien rapportert i litteraturen for bulktransport i Y-dopet BaZrO₃. Kreuer et al. [31] og Bohn og Schober [45] rapporterte eksempelvis om en mobilitetsentalpi for protoner på henholdsvis 41 kJ/mol og 42 ± 1 kJ/mol. Ved lave temperaturer vil imidlertid totalledningsevnen være begrenset og dominert av de resistive korngrensene. Et plott av $\ln(\sigma_{\text{bulk}}T)$ mot $1/T$ for temperaturene 300, 400 og 500 °C, gav en mobilitetsentalpi på 48 ± 1 kJ/mol, hvilket stemmer bedre overens med litteraturen. Et tilsvarende plott for korngrenseledningsevnen gav en mobilitetsentalpi på 57 ± 2 kJ/mol, altså tilsvarende verdien funnet for totalledningsevnen. Det kan imidlertid diskuteres om det er rimelig å anta en konstant protonkonsentrasjon i korngrensene i temperaturintervallet 300–500 °C. Som presentert i avsnitt 5.2.3, øker σ_{kg} som funksjon av p_{O_2} både ved 400 og 500 °C, noe som kan indikere en høyere hullkonsentrasjon enn det som er tilfellet i bulk. Den beregnende verdien vil da være aktiveringsenergien som, i tillegg til mobilitetsentalpien, inneholder dannelsesentalpien for protoner.

Parameterne i Tabell 6.1 og Tabell 6.2 ble videre benyttet for å tilpasse totalledningsevnen temperaturavhengighet i fuktig oksygen. Som vist i foregående avsnitt, gir de isobare målingene i denne atmosfæren samme ledningsevne som de isoterme p_{O_2} -avhengighetene. Målepunktene i denne kurven kan derfor antas å representere tilnærmet likevekt. Som for fuktig argon ble det antatt at protoner og oksygenvakanser kompenserer akseptordopanten. Uttrykket for elektronhullenes

konsentrasjon og mobilitet ble imidlertid lagt inn i modellen, ettersom disse dominerer ledningsevnen ved høye temperaturer, som diskutert i foregående avsnitt. For å redusere antall tilpasningsparametere, ble dannelsesentalpien for oksygenvakanser og K_0 holdt konstant. De andre parameterne fikk variere, men ble gitt tabellverdiene som startverdi.

De tilpassede parameterne er gitt i Tabell 6.3, og det kan ses at hydratiseringsentalpien og -entropien ender på tilnærmet samme verdi som for tilpasningen av totalledningsevnen i fuktig argon (se Tabell 6.1). Sammenliknet med litteraturodata, er den ekstraherte hydratiseringsentalpien på ~ -130 kJ/mol mer negativ enn rapporterte verdier for $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, eksempelvis -74 kJ/mol [32] og $-79,4$ kJ/mol [31], men mindre negativ enn hydratiseringsentalpien på -142 kJ/mol funnet for Gd-dopet BaPrO_3 [61]. Tilsvarende gjelder for den ekstraherte hydratiseringsentropien på ~ -91 J/mol K (se avsnitt 3.3.3 og 3.4), selv om denne ligger mye nærmere verdiene rapportert for Y-dopet BaZrO_3 enn ΔH_{hydr} . At hydratiseringsparameterne funnet for $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ligger mellom verdiene rapportert for akseptordopet BaZrO_3 og BaPrO_3 , sannsynliggjør de oppnådde parameterne.

Verdiene funnet for ΔS_{hydr} og ΔH_{hydr} tilsier at protoner termodynamisk sett skal være stabile i materialet opp til ca. 1150°C . Som presentert i avsnitt 5.2.2 ble det ved 1000°C målt en isotopeffekt på 1,05, hvilket tilsier at protoner ved denne temperaturen ikke bidrar i særlig stor grad til den observerte totalledningsevnen. Det kan likevel tenkes at protoner er tilstede ved høye temperaturer, men at den lavere mobiliteten relativt til elektronhull gjør ledningsevnebidraget fra protoner neglisjerbart.

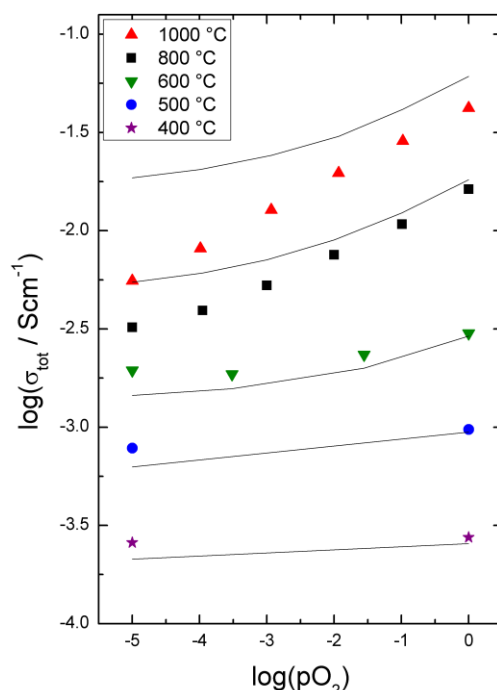
Tabell 6.3: Tilpassede parametere funnet fra totalledningsevnenes temperaturavhengighet i fuktig O_2 . Oppgitt usikkerhet er standardavviket gitt i tilpasningen.

ΔS_{hydr} [J/molK]	ΔH_{hydr} [kJ/mol]	$u_0(\text{OH}_\text{O}^\cdot)$ [cm ² K/Vs]	$\Delta H_{\text{mob}}(\text{OH}_\text{O}^\cdot)$ [kJ/mol]
-92 ± 35	-134 ± 37	8 ± 4	52 ± 3

$u_0(v_\text{O}^{\cdot\cdot})$ [cm ² K/Vs]	$\Delta H_{\text{mob}}(v_\text{O}^{\cdot\cdot})$ [kJ/mol]	$u_0(h^\cdot)$ [cm ² K/Vs]	$\Delta H_{\text{mob}}(h^\cdot)$ [kJ/mol]
$10^{2\pm 4}$	53 ± 91	$10^{2\pm 1}$	54 ± 15

Parameterne gitt i Tabell 6.3 ble videre benyttet til å modellere hvordan p_{O_2} -avhengigheten ville sett ut ved de ulike temperaturene dersom protoner og vakanser antas å dominere elektronøytraliteten. Tilpasningen er vist i Figur 6.3 sammen med de eksperimentelle målingene. De samme trendene fra sammenlikningen av isoterme og isobare målinger (se Figur 6.1a), er observerbare her: Ved lave temperaturer er den modellerte ledningsevnen i fuktig argon lavere enn det som er tilfellet i de isobare målingene, mens ledningsevnen i fuktig oksygen er den samme. Ved 800 og 1000 °C er ledningsevnen gitt av de modellerte kurvene generelt høyere. Dette styrker sannsynligheten for at den valgte defektmodellen er anvendbar. Ved høye temperaturer kan det imidlertid observeres at de modellerte kurvene flater helt ut ved lave p_{O_2} , hvilket ikke stemmer med eksperimentelle resultater. Dette betyr at den forenklede modellen resulterer i et større ledningsevnebidrag fra de ioniske defektene enn hva som måles eksperimentelt. Ettersom en reduksjon i protonmobiliteten vil gi en grov underestimert av totalledningsevnen ved lave temperaturer, og vakansmobiliteten ble funnet ikke å påvirke ledningsevnen i stor nok grad, fører den valgte defektmodellen til en overestimert av proton- og vakanskonsentrasjonen. Dette betyr at de ekstraherte hydratiseringsparameterne trolig gir en for eksoterm hydratiseringsreaksjon. Videre kan den overestimerte konsentrasjonen av ioniske defekter indikere at elektronhullene bør være med som dominerende ladningsbærer i fuktig oksygen.

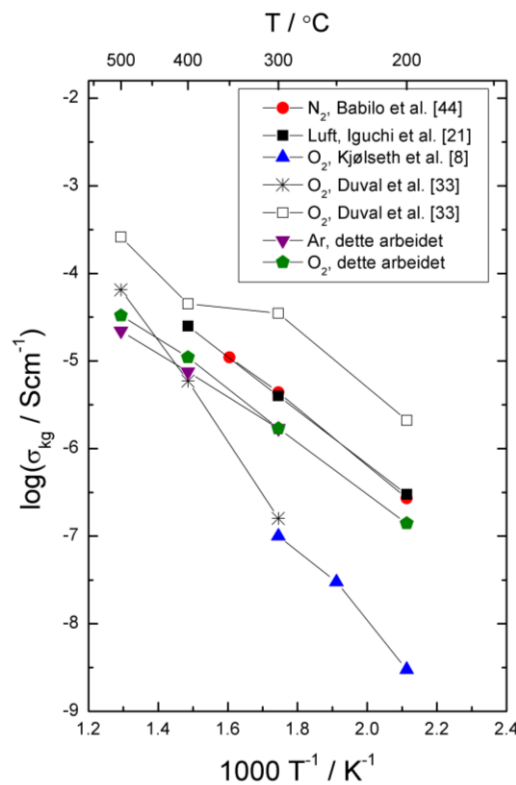
Tilpasningen preges til dels av store usikkerheter. Spesielt gjelder dette for parameterne ekstrahert fra modelleringen av totalledningsevnen i fuktig oksygen (Tabell 6.3). Dette skyldes det høye antallet frie variable som skal tilpasses i samme modell, noe som øker sannsynligheten for å finne flere parallelle parametersett som kan gi en god tilpasning. Videre må det understrekes at flere av parameterne er korrelerte. Dette betyr at tilpasningen av noen parametre kan styres av startverdien som settes for de andre. En reproducerbar verdi fra to ulike tilpasninger øker ikke dermed automatisk sannsynligheten for at verdien er korrekt. Det må også tas i betraktning at vanndamptrykket i tørr atmosfære samt oksygenpartialtrykket i argon ikke er veldefinerte (se avsnitt 4.6), noe som vil påvirke nøyaktigheten av alle tilpasningene. De kvantitative verdiene som er listet må følgelig brukes med forsiktighet. Likevel er det i de ulike tilpasningene oppnådd parametre som er sammenliknbare med litteraturdata og som ellers har fornuftige verdier. De tilpassede parameterne anses derfor likevel å kunne gi et relativt godt bilde av defektsituasjonen i $BaPr_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$.



Figur 6.3: Isoterme p_{O_2} -avhengigheter sammenliknet med modellerte ledningsevnekurver (heltrukne linjer) basert på tilpassede parametere gitt i Tabell 6.3.

6.4. Transport og kinetikk i bulk og korngrenser

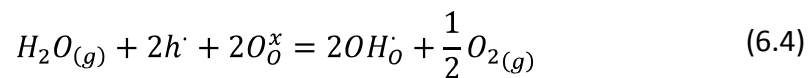
Ledningsevner funnet for $BaPr_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ ved ulike temperaturer og atmosfærer (se Tabell 5.5 og Tabell 5.6) er sammenliknbare med de høyeste verdiene rapportert i litteraturen for Y-dopet $BaZrO_3$ (se Tabell 3.2). Eksempelvis varierer rapporterte bulkledningsevner ved 600 °C mellom $1 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ S/cm, mens bulkledningsevnen ved 600 °C i fuktig oksygen og argon her ble funnet å være henholdsvis $1 \cdot 10^{-2}$ S/cm og $6 \cdot 10^{-3}$ S/cm. Ettersom hull ikke antas å gi noe bidrag til ledningsevnen i fuktig argon ved lave temperaturer, tyder dette på at avdampningen av barium under sintring ikke har vært betydelig. Figur 6.4 sammenlikner den spesifikke korngrenseledningsevnen funnet for $BaPr_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ i fuktig argon og oksygen med rapporterte litteraturverdier for Y-dopet $BaZrO_3$. Det kan ses at delvis substitusjon av zirkonium med praseodym tilsynelatende ikke påvirker den spesifikke korngrenseledningsevnen. Tatt i betraktning de store variasjonene i ledningsevne som observeres på bakgrunn av ulike syntesebetingelser, er det imidlertid nødvendig å sammenlikne prøver syntetisert på nøyaktig samme måte før det eventuelt kan fastslås om tilsetning av praseodym har noen innvirkning på de resistive korngrensene i Y-dopet $BaZrO_3$. Som tidligere bemerket var det dessverre ikke mulig å oppnå en høyere relativ tetthet på den syntetiserte prøven med 10 mol% Pr enn 60 %.



Figur 6.4: Spesifikk korngrenseledningsevne for $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.6}$ sammenliknet med rapporterte litteraturverdier for Y-dopet BaZrO_3 . Alle målingene har blitt gjort under fuktige betingelser.

Som beskrevet i foregående avsnitt ble det i temperaturintervallet 300–500 °C funnet en aktiveringsenergi for korngrenseledningsevnen på 57 ± 2 kJ/mol i fuktig argon. Aktiveringsenergien kan imidlertid også finnes fra den beregnede Schottkybarrierehøyden jf. likning (2.57). I tørr og fuktig argon ble $\Delta\varphi(0)$ beregnet til henholdsvis 0,21 og 0,54 V, basert på antakelsen om at oksygenvakanser er dominerende defekt i tørr atmosfære og at protoner dominerer i fuktig atmosfære. Dette samsvarer med verdiene rapportert av Kjølseth et al. [8] i tørr og fuktig oksygen ved 300 °C. Schottkybarrierehøyden ble videre funnet å være tilnærmet uavhengig av temperatur. Barrierehøydens temperaturavhengighet, som inngår i uttrykket for korngrenseledningsevns aktiveringsenergi (se likning (2.57)), ble derfor satt lik null. Fra Schottkybarrierehøyden beregnet i fuktig argon, og med en antatt aktiveringsenergi for bulkledningsevnen på 48 kJ/mol (se foregående avsnitt), ble da aktiveringsenergien for korngrenseledningsevne funnet å være 95 kJ/mol, hvilket avviker fra verdien beregnet direkte fra de eksperimentelle resultatene. Som bemerket i avsnitt 2.5, gjøres det i utledningen av Schottkybarrierehøyden en antakelse om at samme ladningsbærer dominerer i korngrenser og bulk. Det store avviket i de beregnede verdiene kan dermed tyde på at dette ikke er tilfellet i $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.6}$ under de gitte betingelsene.

Ved 400 og 500 °C øker den spesifikke korngrenseledningsevnen som funksjon av p_{O_2} , mens bulkledningsevnen avtar (se Figur 5.9a og b). Dersom det kan antas at protoner ved lave temperaturer har en høyere mobilitet enn elektronhull, kan den observerte nedgangen i bulkledningsevne forklares ved å studere defektlikevekten som framkommer ved å kombinere likningen for dannelsen av oksygenvakanser, likning (3.4), med likningen for hydratisering, likning (2.9):



Det kan da ses at en økning i oksygenpartialtrykk vil gi økt hullkonsentrasjon på bekostning av protoner, og ledningsevnen vil følgelig avta som et resultat av hullenes lavere mobilitet. Ettersom akseptordopanten i dette temperaturområdet antas i hovedsak å være kompensert av protoner, vil nedgangen i ledningsevne forventes å være liten, hvilket stemmer med de observerte resultatene.

Dersom protoner har høyere mobilitet enn hull, og dette også er tilfellet i korgrensene, må romladningslagene ha en tilnærmet lik eller større konsentrasjon av hull for at en økning i korngrenseledningsevne skal kunne observeres med økende p_{O_2} . I følge romladningsteori skal imidlertid konsentrasjonen av protoner og hull, som begge har en effektiv ladning på +1, avta i like stor grad inn mot korngrensekjernen. Ettersom det ikke ble observert noen økning i bulkledningsevnen som funksjon av p_{O_2} (se Figur 5.9a og b), er det naturlig å anta at hullkonsentrasjonen ikke er dominerende i bulk, hvilket betyr at dette heller ikke burde være tilfellet i romladningslagene.

Det kan imidlertid tenkes at bulk materialet og korgrensene har ulik sammensetning, som videre resulterer i forskjellig ladningsbærer konsentrasjon i de to områdene. En mulig forklaring kan være at noe praseodym, som under standardbetingelser er mest stabilt i oksidasjonstrinn +4, reduseres til Pr^{3+} under sintringen på 1600 °C. Som beskrevet i avsnitt 3.3.3, er det i flere studier observert akkumulering av akseptordopanter i korgrensene [8, 21, 22]. Den mulige reduksjonen av praseodym vil resultere i negativt ladede punktdefekter, Pr_{Zr}^{\prime} , som på tilsvarende måte kan tenkes å akkumuleres i romladningslagene på grunn av den positivt ladede korngrensekjernen. Ved lavere temperaturer, der oksidasjonstrinn +4 antas å være mest stabilt, vil kationene trolig fyses inne, slik at konsentrasjonen av praseodym i romladningslagene forblir høyere enn i bulk. Resultatet blir en korngrense som likner mer på akseptordopet $BaPrO_3$, og som beskrevet i avsnitt 3.4, domineres dette materialet av p-ledningsevne over et stort temperatur- og p_{O_2} -område [60]. Mens båndgapet for $BaZrO_3$ eksperimentelt er funnet til å være tilnærmet 5,3 eV [76], er båndgapet til $BaPrO_3$ estimert til ca. 0,7 eV [6]. Hullenes dominerende effekt på ledningsevnen i $BaPrO_3$ er dermed et resultat av praseodymatets lave båndgap, som resulterer i en høy konsentrasjon av elektroniske defekter. En akkumulering av Pr i romladningslagene vil

dermed kunne forklare en økt hullkonsentrasjon og følgelig korngrenseledningsevnenes p_{O_2} -avhengighet.

En annen mulig forklaring kan være at det ikke er konsentrasjonsforholdet mellom protoner og hull som endres gjennom prøven, men ladningsbærernes mobilitet: Protonene har høyest mobilitet i bulk, mens hull har høyest mobilitet i romladningslagene. Hullenes økte mobilitet i korngrensene (relativt til protonene) kan tenkes å være et resultat av tunnelering. Som beskrevet i avsnitt 2.3.1, forutsier kvantefysikken at alle partikler har en gitt sannsynlighet for å overkomme en potensialbarriere som er større enn partikkelens energi. Generelt må imidlertid bølgelengden til partikkelen være i samme størrelsesorden som lengden på barrieren for at tunnelering skal være en viktig faktor [14]. Ettersom tunnelering av hull i realiteten er det samme som tunnelering av elektroner i motsatt retning, må beregningen av bølgelengde gjøres for elektroner.

Elektronets og protonets de Broglie-bølgelengde kan finnes ved likning (2.21). Dersom likning (2.22) benyttes for å relatere partikkelens termiske energi og hastighet, gir beregningene en bølgelengde for elektroner på tilnærmet 4 nm ved 500 °C, mens protonets bølgelengde ved samme temperatur er tilnærmet 0,09 nm. Videre kan lengden på romladningslaget, λ^* , beregnes ved hjelp av likning (2.51) basert på Mott-Schottky-approksimasjonen. I fuktig argon ved 500 °C ble denne funnet å være tilnærmet 2 nm, noe som gir en total korngrensetykkelse på ca. 5 nm (i beregningen antas protoner eller hull å være dominerende ladningsbærer). Dette er i samme størrelsesorden som korngrensetykkelsen beregnet i fuktig argon ved 300 °C basert på kapasitansforholdet mellom bulk og korngrense (se avsnitt 5.2.1). Elektronets bølgelengde er dermed i samme størrelsesorden som lengden på potensialbarrieren, og sannsynligheten for tunnelering vil følgelig være større for elektronet enn protonet, noe som kan forklare at hullenes mobilitet relativt til protonene øker i korngrensene.

Isotopeffekt i korngrensene

Underveis i byttet fra tørr til fuktig argon ble det foretatt to isotopskift, der en liten, men signifikant isotopeffekt kunne observeres for korngrenseledningsevnen (se Figur 5.15). Effekten avtar imidlertid nesten like raskt. Som tidligere forklart, ble det under disse forsøkene kontinuerlig boblet argon gjennom både H₂O- og D₂O-fukteleddet. Det kan følgelig utelukkes at den observerte endringen i ledningsevne er et resultat av en endring i p_{O_2} . Vanndamptrykket over tungtvann og vanlig vann vil imidlertid være forskjellig. I en studie av Besley og Bottomley [77] ble vanndamptrykket over H₂O og D₂O ved 25 °C funnet å være henholdsvis 0,031 atm og 0,027 atm. Dette medfører at det i D₂O-fuktet argon vil være et lavere vanndamp- og oksygenpartialtrykk enn i H₂O-

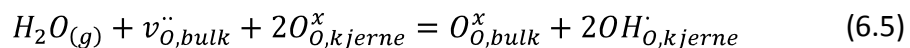
fuktet argon, noe som vil resultere i en lavere ledningsevne ved bytte fra vann til tungtvann. Den kvantitative forskjellen i p_{H_2O} vil i tillegg avhenge av forskjellen i løselighet av KBr. Flere studier indikerer at salter generelt har lavere løselighet i D_2O enn H_2O [77, 78], hvilket vil favorisere et høyere vanndamptrykk i gassen boblet gjennom tungtvann. Ingen av disse faktorene vil imidlertid kunne forklare det faktum at σ_{kg} etter byttet fra D_2O -fuktet til H_2O -fuktet argon øker, for deretter å synke raskt og bli noe lavere enn ledningsevnen observert før byttet (se Figur 5.16). Tilsvarende effekt kan observeres i isotopskiftet fra $H_2O_{(g)}$ til $D_2O_{(g)}$. Dette indikerer at det er flere prosesser som påvirkes av isotopbyttet. En mulig forklaring kan være at termodynamikken for dannelse av $OH_{\dot{O}}$ fra $H_2O_{(g)}$ er signifikant forskjellig fra termodynamikken for dannelsen av $OD_{\dot{O}}$ fra $D_2O_{(g)}$, og at disse forskjellene driver likevekten gitt i likning (6.4) mot en økt konsentrasjon av hull. Den forventede reduksjonen i ledningsevne vil dermed motvirkes av en økt hullkonsentrasjon, og ledningsevnen i D_2O -fuktet argon kan ende opp noe høyere enn ledningsevnen i H_2O -fuktet argon. Forklaringen forutsetter at mobiliteten til hull er høyere enn for protoner, ettersom en økt hullkonsentrasjon samtidig gir en reduksjon i protonkonsentrasjonen (jf. likning (6.4)). Som forklart ovenfor, vil elektronhull ha en høyere sannsynlighet for tunnelering, hvilket kan tenkes å medføre at hullene har en høyere mobilitet enn protoner i korngrensene.

Hydratisering av bulk, romladningslag og korngrensekjerne

Transiente impedansmålinger gjort ved 400 °C viser at korngrenseledningsevnen øker raskt under byttet fra tørr til fuktig argon, mens bulkledningsevnen øker langsomt (se Figur 5.13). Den relativt raskere endringen i σ_{kg} kan muligens tilskrives korngrensens mer åpne struktur som gjør diffusjonen av vann lettere. Som nevnt i avsnitt 5.2.3, er langsom diffusjon av vann gjennom bulk tidligere observert i en annen studie, der et bytte fra tørre til fuktige betingelser kun gav en endring i korngrenseledningsevnen [36]. Dette skyldes trolig oksygenvakansenes lave mobilitet ved lave temperaturer som begrenser diffusjonen av vann, hvilket er nødvendig for å oppnå likevekt. En slik kinetisk begrensning vil være av størst betydning ved lave temperaturer. Forklaringen støttes dermed av observasjonene gjort ved 300 °C, der bulkledningsevnen forble konstant over flere dager under et bytte fra tørr til fuktig argon, mens σ_{kg} økte (se Figur 5.12).

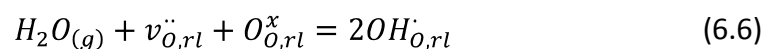
15–20 timer etter gassbyttet går korngrenseledningsevnen gjennom et maksimum og begynner å avta (se Figur 5.15), og etter likevekt i fuktig argon er ledningsevnen lavere enn det som observeres i tørr atmosfære (ikke vist i figuren). Som beskrevet i avsnitt 3.3.3, ble Schottkybarrierehøyden i en studie av Kjølseth et al. [8], funnet å være høyere i fuktig oksygen enn i tørr oksygen ved temperaturene 200, 250 og 300 °C.

Dette betyr, jf. likning (2.56), at forholdet mellom bulk- og korngrenseledningsevnen øker under byttet fra tørre til fuktige atmosfærer, hvilket samsvarer med observasjonene gjort her (ved likevekt). Den lavere korngrenseledningsevnen observert under fuktige betingelser kan dermed muligens være et resultat av en endring i korngrensekjernens ladning, som følgelig endrer potensialbarrieren. Basert på antakelsen om at oksygenvakanser termodynamisk sett er mer stabile i korngrensekjernen enn i bulk, ble det i studien av Kjølseth et al. foreslått følgende defektreaksjon for å beskrive hydratiseringsprosessen:



Ved selektivt å fylle bulkvakanser, men beholde protonene i korngrensekjernen, øker altså Schottkybarrierehøyden i fuktige betingelser. Dette medfører en ytterligere reduksjon i proton- og hullkonsentrasjonen, som følgelig resulterer i en lavere ledningsevne.

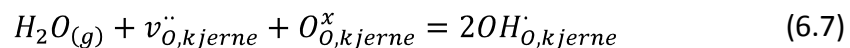
Den økte Schottkybarrierehøyden kan imidlertid ikke forklare økningen i σ_{kg} som observeres opp til ca. 20 timer etter gassbyttet. Ved 400 °C vil det være naturlig å anta at protoner har høyere mobilitet enn oksygenvakanser. Dersom det i tillegg kan antas at korngrensene i tørr atmosfære domineres av vakanser, kan den økte ledningsevnen forklares ved at også romladningslagene hydratiseres (indekseringen rl benyttes for defekter i romladningslagene):



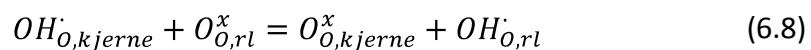
Samtidig vil imidlertid Schottkybarrierehøyden øke ettersom selve kjernen hydratiseres, som beskrevet i likning (6.5). Etter hvert vil dermed protonkonsentrasjonen i romladningslagene avta, og ledningsevnen reduseres igjen.

Dersom korngrenseledningsevnen avhengighet kan forklares med økende og avtakende protonkonsentrasjon i romladningslagene, virker det noe overraskende at et isotopbytte ved korngrenseledningsevnen toppunkt ikke skal gi større effekt enn et isotopbytte foretatt ved tilnærmet likevekt i fuktig argon (se Figur 5.16 og Figur 5.18). Dette indikerer tvert imot at den økte ledningsevnen ikke er et resultat av en mer dominerende protonledningsevne. En mulig forklaring på den observerte avhengigheten kan dermed være at hydratiseringsprosessen gir en midlertidig reduksjon i potensialforskjellen mellom kjerne og bulk, som dermed tillater en forbigående konsentrasjonsøkning av positive ladningsbærere i romladningslagene. Korngrensens p_{O_2} -avhengighet ved lave temperaturer indikerer, som nevnt, at korngrensene har en høyere hullkonsentrasjon enn bulk. En midlertidig reduksjon av Schottkybarrierehøyden vil resultere i en økt konsentrasjon av *både* protoner og hull, hvilket dermed ikke trenger endre transporttallet til protoner. Dette kan forklare både

det faktum at isotopeffekten som observeres er lav og at effekten er den samme både i korngrenseledningsevnes toppunkt og nær bunnpunktet. Den midlertidige reduksjonen av potensialforskjellen mellom kjernen og bulk kan tenkes å ha følgende forklaring: På grunn av korngrensekjernens mer åpne struktur, vil vannet først nå hit. Dette vil trolig føre til at noen av oksygenvakansene i kjernen fylles til tross for at disse er relativt stabile. Dette første steget av den foreslåtte hydratiseringsprosessen er illustrert i Figur 6.5 situasjon a, og som det kan ses, gir det ingen endring i potensialforskjellen mellom korngrensekjernen og bulk. En mulig defektreaksjon for hydratiseringen er gitt ved:



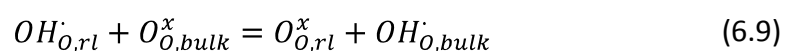
Den økte protonkonsentrasjonen i kjernen vil imidlertid gi opphav til en kjemisk potensialgradient. Noen av protonene kan dermed tenkes å hoppe fra kjernen til oksidioner i romladningslagene:



Resultatet er, som illustrert i Figur 6.5 situasjon b, en reduksjon i potensialforskjellen mellom kjerne og bulk, som igjen resulterer i muligheten for en økt konsentrasjon av protoner og hull i romladningslagene. Dette gir dermed en mulig forklaring på den midlertidige økningen i korngrenseledningsevne som observeres under byttet fra tørr til fuktig argon.

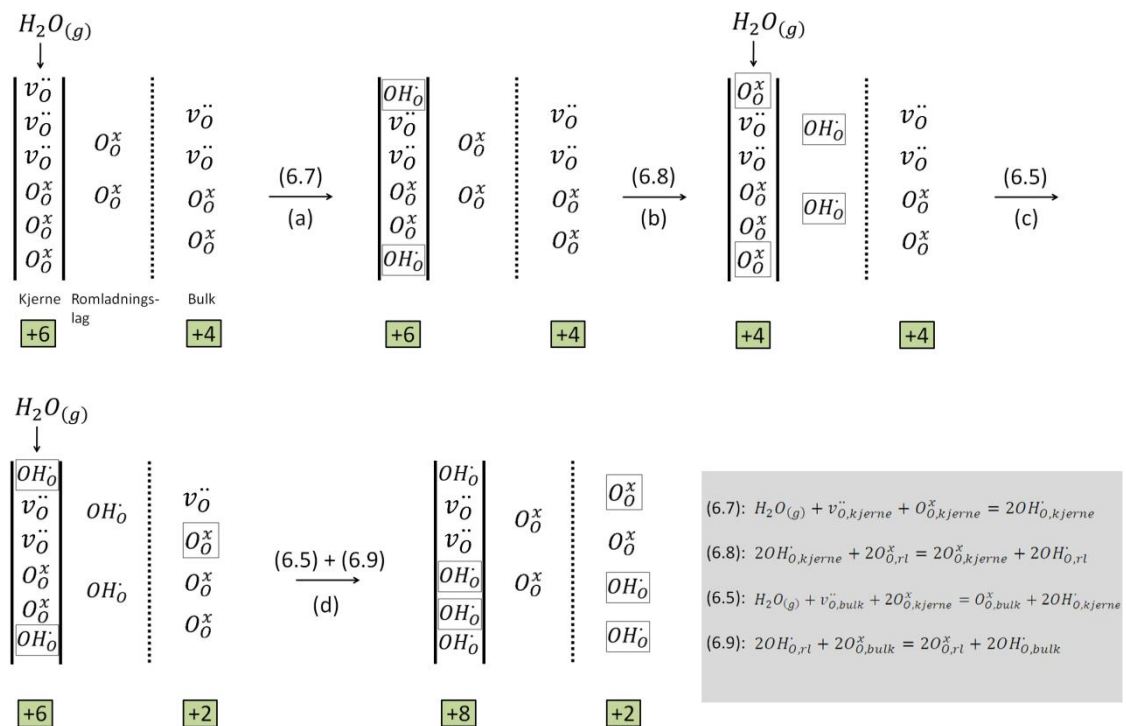
Ettersom oksygenvakanser stabiliseres bedre i korngrensekjernen, vil det trolig foregå en netto transport av oksygenvakanser fra bulk til kjerne. Det kan da tenkes, som tidligere foreslått av Kjølseth et al. [8] og beskrevet i likning (6.5), at det er mer gunstig å hydratisere bulkvakanser enn vakanser i kjernen. Dette gir, som illustrert i Figur 6.5 situasjon c, en økning i potensialforskjellen mellom kjerne og bulk, slik at Schottkybarrierehøyden øker igjen. Årsaken til at dette ikke skjer umiddelbart etter byttet fra tørr til fuktig argon, kan være vakansenes lave mobilitet i forhold til protoner.

Videre vil nå den økte Schottkybarrierehøyden medføre en reduksjon i protonkonsentrasjonen i romladningslagene. I modellen antas det at protoner hopper til oksidioner i bulk, noe som vil resultere i en lavere korngrenseledningsevne og en økt bulkledningsevne (beskrevet i likning (6.9) og illustrert i Figur 6.5 situasjon d). Merk at denne protonoverføringen til bulk vil redusere potensialforskjellen.



Samtidig som protoner overføres til bulk (Figur 6.5 situasjon d), transporteres nok en vakans fra bulk til korngrensekjernen som så hydratiseres. Resultatet er en større

potensialforskjell enn det som var utgangspunktet i tørr atmosfære (før situasjon a). Denne tenkte hydratiseringsprosessen kan dermed forklare alle observasjonene gjort i forbindelse med de transiente impedansmålingene foretatt under byttet fra tørr til fuktig argon. Det kan ses at det under hydratiseringen må transporteres minst like mange vakanser fra bulk til kjerne som det transporteres protoner fra kjerne til bulk for at Schottkybarrierehøyden skal være større under fuktige betingelser. Alternativt kan det tenkes at noen av protonene i romladningslaget hopper tilbake til gjenværende oksidioner i kjernen i stedet for å transporteres videre til bulk, ettersom dette trolig kan redusere energiforskjellen mellom kjernen og bulk gjennom stabilisering av oksidionene (se avsnitt 3.3.3).



Figur 6.5: Skjematisk illustrasjon av en mulig hydratiseringsprosess for bulk, romladningslag og korn grensekjerne. Innrammede defekter markerer endringen fra foregående steg i prosessen, og tenkt effektiv ladning i kjerne og bulk er til enhver tid angitt. Situasjon (a) markerer byttet fra tørr til fuktig Ar. Merk at det er den relative endringen i ladningsforskjellen mellom bulk og kjerne som er avgjørende for Schottkybarrierehøyden. De aktuelle defektlikningene er oppgitt.

6.5. Framtidig arbeid

Resultater presentert i denne oppgaven viser at det ved flere tilfeller kan observeres kinetiske og termodynamiske forskjeller mellom bulk- og korngrenseområdene i $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. For ytterligere å øke forståelsen av disse forskjellene, vil det blant annet være av stor interesse å studere korngrensene i TEM. Både en økt konsentrasjon av elektronhull i romladningslagene og muligheten for tunnelering av elektronhull over korngrensene, har her blitt foreslått som forklaringer på den avvikende p_{O_2} -avhengigheten observert mellom bulk og korngrenser. Undersøkelse av korngrensene i TEM vil trolig kunne gi svar på om Pr akkumuleres i romladningslagene.

Videre vil det være ønskelig å studere hydratiseringsprosessen ved 300 °C i mer detalj. Ved denne temperaturen ble det ikke observert noen p_{O_2} -avhengighet i korngrensene under fuktige betingelser (se avsnitt 5.2.3), noe som kan indikere at ledningsevnen her er mer dominert av protoner enn ved 400 °C. Under et bytte fra tørr til fuktig argon kan det derfor tenkes at den midlertidige reduksjonen i Schottkybarrierehøyden gir et økt protonbidrag til den observerte ledningsevnen. Dette vil igjen kunne føre til en observerbar forskjell i effekten av et isotopskift foretatt ved korngrenseledningsevns toppunkt og bunnpunkt, hvilket videre kan underbygge den foreslåtte hydratiseringsmodellen. Da de kinetiske hindringene vil være enda større ved denne temperaturen enn ved 400 °C, vil dette trolig være et svært langvarig forsøk.

Impedansmålinger gjort under dette arbeidet viser at delvis substitusjon av Zr med Pr ikke resulterer i en høyere spesifikk korngrenseledningsevne. Tatt i betraktning den store variasjonen i rapporterte ledningsevner i litteraturen, bør imidlertid prøver med varierende praseodyminnhold, syntetisert på nøyaktig samme måte, undersøkes. Videre vil det være av interesse å måle ledningsevnen ved lavere p_{O_2} enn det som er blitt gjort i denne oppgaven. Som beskrevet i avsnitt 3.3.3, er det ved flere tilfeller observert en økning i korngrenseledningsevnen under reduserende betingelser, som tilskrives en akkumulering av elektroner i romladningslagene.

7. Konklusjon

På bakgrunn av de eksperimentelle resultatene i denne oppgaven, kan det konkluderes med at protonledningsevne i stor grad bidrar til totalledningsevnen i $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ i temperaturintervallet 300–600 °C under fuktige betingelser. Ved høyere temperaturer og høye p_{O_2} domineres totalledningsevnen av elektronhull, mens det ved de laveste p_{O_2} observeres et ionisk bidrag til ledningsevnen. I tørr, reduserende atmosfære kompenseres akseptordopanten av oksygenvakanser som hydratiseres ved økende $p_{\text{H}_2\text{O}}$ og avtakende temperatur.

Kurvetilpasning av totalledningsevnenes temperaturavhengighet i fuktig atmosfære gav en hydratiseringsentalpi og -entropi på henholdsvis -130 ± 49 kJ/mol og -91 ± 25 J/mol K. Videre ble mobilitetsentalpien for protoner, basert på bulkledningsevnen i fuktig argon for temperaturintervallet 300–500 °C, bestemt til 48 ± 1 kJ/mol.

Fra impedansspektroskopistudier ved lave temperaturer, virker det trolig at korngrensene i $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ har en høyere konsentrasjon av elektronhull enn bulkmaterialiet. Dette støttes av den lave isotopeffekten observert i korngrensene relativt til bulk. Årsaken til den økte hullkonsentrasjonen antas å være en akkumulering av praseodym i romladningslagene. Videre anses det som sannsynlig at elektronhullenes mobilitet øker i korngrensene relativt til protonmobiliteten på grunn av en høyere sannsynlighet for tunnelering over deler av romladningslagene og korngrensekjernen.

En modell for hydratiseringsprosessen av bulk, romladningslag og korngrensekjerne er blitt foreslått, som forklarer bulk og korngrensenes observerte tids- og $p_{\text{H}_2\text{O}}$ -avhengigheter under byttet fra tørre til fuktige betingelser ved 400 °C. I modellen antas hydratisering å gi en midlertidig reduksjon i Schottkybarrierehøyden, som dermed tillater en forbigående konsentrasjonsøkning av ladningsbærere i romladningslagene. Videre er forholdet mellom bulk- og korngrenseledningsevnen funnet å øke fra tørre til fuktige atmosfærer, hvilket betyr at Schottkybarrierehøyden er større under fuktige betingelser.

Den spesifikke korngrenseledningsevnen til $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ er ikke funnet å være merkbart høyere enn rapporterte litteraturdata for Y-dopet BaZrO_3 . Det kan dermed fastslås at substituerings av Zr med Pr trolig ikke påvirker den spesifikke korngrenseledningsevnen.

Referanser

1. IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007. Intergovernmental Panel on Climate Change.
2. Haile, S.M., *Fuel cell materials and components*. Acta Materialia, 2003. **51**(19): p. 5981-6000.
3. Kreuer, K.D., *Proton-conducting oxides*. Annual Review of Materials Research, 2003. **33**: p. 333-359.
4. Norby, T., *Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects*. Solid State Ionics, 1999. **125**(1-4): p. 1-11.
5. Norby, T., Widerøe, M., Glöckner, R., Larring, Y., *Hydrogen in oxides*. Dalton Transactions, 2004. **19**: p. 3012-3018.
6. Magrasó, A. Personal communication, 2010.
7. Guo, X. and R. Waser, *Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: Acceptor-doped zirconia and ceria*. Progress in Materials Science, 2006. **51**(2): p. 151-210.
8. Kjølseth, C., H. Fjeld, Ø. Prytz, P.I. Dahl, C. Estournès, R. Haugsrud, and T. Norby, *Space-charge theory applied to the grain boundary impedance of proton conducting $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-d}$* . Solid State Ionics. **181**(5-7): p. 268-275.
9. Kofstad, P., Norby, T., *Defects and Transport in Crystalline Solids* 2007: Universitetet i Oslo.
10. Kröger, F.A., H.J. Vink, S. Frederick, and T. David, *Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids*, in *Solid State Physics*. 1956, Academic Press. p. 307-435.
11. Shannon, R., *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Crystallographica Section A, 1976. **32**(5): p. 751-767.
12. Megaw, H.D., *Crystal structure of double oxides of the perovskite type*. The Proceedings of the Physical Society, 1946. **58**.
13. Griffiths, D.J., *Introduction to quantum mechanics*. 2. ed. 2005: Pearson Education, Inc., New Jersey.
14. Hayward, D.O., *Quantum mechanics for chemists*. 2002: The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
15. Holter, Ø., Ingebretsen, F., Parr, H., *Fysikk og energiresurser*. 2. ed. 1998: Universitetsforlaget.
16. Nowick, A.S. and A.V. Vaysleyb, *Isotope effect and proton hopping in high-temperature protonic conductors*. Solid State Ionics, 1997. **97**(1-4): p. 17-26.
17. Bonanos, N., *Transport properties and conduction mechanism in high-temperature protonic conductors*. Solid State Ionics. **53-56**(Part 2): p. 967-974.
18. Norby, T., *Electrical measurement*.
19. Haile, S.M., G. Staneff, and K.H. Ryu, *Non-stoichiometry, grain boundary transport and chemical stability of proton conducting perovskites*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(5): p. 1149-1160.

20. Haile, S.M., West, D.L., Campbell, J., *The role of microstructure and processing on the proton conducting properties of gadolinium-doped barium cerate*. Journal of Materials Research, 1998. **13**(6).
21. Iguchi, F., T. Tsurui, N. Sata, Y. Nagao, and H. Yugami, *The relationship between chemical composition distributions and specific grain boundary conductivity in Y-doped BaZrO₃ proton conductors*. Solid State Ionics, 2009. **180**(6-8): p. 563-568.
22. Guo, X. and R. Waser, *Space charge concept for acceptor-doped zirconia and ceria and experimental evidences*. Solid State Ionics, 2004. **173**(1-4): p. 63-67.
23. De Souza, R.A., *The formation of equilibrium space-charge zones at grain boundaries in the perovskite oxide SrTiO₃*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**: p. 9939-9969.
24. Takahashi, T., Iwahara, H. , *Solid-state ionics: protonic conduction in perovskite type oxide solid solutions*. Revue de Chimie Minerale, 1980. **17**: p. 243-253.
25. Norby, T. and Y. Larring, *Concentration and transport of protons in oxides*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 1997. **2**(5): p. 593-599.
26. Kreuer, K.D., A. Fuchs, and J. Maier, *H/D isotope effect of proton conductivity and proton conduction mechanism in oxides*. Solid State Ionics, 1995. **77**: p. 157-162.
27. Kreuer, K.D., *On the development of proton conducting materials for technological applications*. Solid State Ionics, 1997. **97**(1-4): p. 1-15.
28. Kreuer, K.D., *Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides*. Solid State Ionics, 1999. **125**(1-4): p. 285-302.
29. Bjørheim, T.S., A. Kuwabara, I. Ahmed, R. Haugsrud, S. Stølen, and T. Norby, *A combined conductivity and DFT study of protons in PbZrO₃ and alkaline earth zirconate perovskites*. Solid State Ionics. **181**(3-4): p. 130-137.
30. Bjørheim, T.S., *DFT-modellering og transportstudier av protoner i blybaserte perovskitter*, Masteroppgave, Universitetet i Oslo, 2009.
31. Kreuer, K.D., S. Adams, W. Münch, A. Fuchs, U. Klock, and J. Maier, *Proton conducting alkaline earth zirconates and titanates for high drain electrochemical applications*. Solid State Ionics, 2001. **145**(1-4): p. 295-306.
32. Schober, T. and H.G. Bohn, *Water vapor solubility and electrochemical characterization of the high temperature proton conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}*. Solid State Ionics, 2000. **127**(3-4): p. 351-360.
33. Duval, S.B.C., P. Holtappels, U.F. Vogt, E. Pomjakushina, K. Conder, U. Stimming, and T. Graule, *Electrical conductivity of the proton conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} obtained by high temperature annealing*. Solid State Ionics, 2007. **178**(25-26): p. 1437-1441.
34. Iguchi, F., N. Sata, T. Tsurui, and H. Yugami, *Microstructures and grain boundary conductivity of BaZr_{1-x}Y_xO₃ (x = 0.05, 0.10, 0.15) ceramics*. Solid State Ionics, 2007. **178**(7-10): p. 691-695.
35. Azad, A.K., et al., *Structural origins of the differing grain conductivity values in BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95} and indication of novel approach to counter defect association*. Journal of Materials Chemistry, 2008. **18**: p. 3414-3418.

36. Tao, S. and J.T.S. Irvine, *Conductivity studies of dense yttrium-doped BaZrO₃ sintered at 1325 °C*. Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**(12): p. 3493-3503.
37. Imashuku, S., Uda, T., Awakura, Y., *Sintering Properties of Trivalent Cation-Doped Barium Zirconate at 1600 °C*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2007. **10**: p. B175-B178.
38. Duval, S.B.C., P. Holtappels, U.F. Vogt, U. Stimming, and T. Graule, *Characterisation of BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-δ} Prepared by Three Different Synthesis Methods: Study of the Sinterability and the Conductivity*. Fuel Cells, 2009. **9**(5): p. 613-621.
39. Katahira, K., Y. Kohchi, T. Shimura, and H. Iwahara, *Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO₃*. Solid State Ionics, 2000. **138**(1-2): p. 91-98.
40. Ryu, K.H. and S.M. Haile, *Chemical stability and proton conductivity of doped BaCeO₃-BaZrO₃ solid solutions*. Solid State Ionics, 1999. **125**(1-4): p. 355-367.
41. Babilo, P. and S.M. Haile, *Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(9): p. 2362-2368.
42. Iwahara, H., T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, and H. Suzuki, *Protonic conduction in calcium, strontium and barium zirconates*. Solid State Ionics, 1993. **61**(1-3): p. 65-69.
43. Slade, R.C.T., S.D. Flint, and N. Singh, *Investigation of protonic conduction in Yb- and Y-doped barium zirconates*. Solid State Ionics, 1995. **82**(3-4): p. 135-141.
44. Babilo, P., Uda, T., Haile, S. M., *Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity*. Material Research Society, 2007. **22**(5): p. 1322.
45. Bohn, H.G. and T. Schober, *Electrical Conductivity of the High-Temperature Proton Conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(4): p. 768-772.
46. Yamazaki, Y., R. Hernandez-Sanchez, and S.M. Haile, *High Total Proton Conductivity in Large-Grained Yttrium-Doped Barium Zirconate*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(13): p. 2755-2762.
47. Shima, D. and S.M. Haile, *The influence of cation non-stoichiometry on the properties of undoped and gadolinia-doped barium cerate*. Solid State Ionics, 1997. **97**(1-4): p. 443-455.
48. Cervera, R.B., Y. Oyama, S. Miyoshi, K. Kobayashi, T. Yagi, and S. Yamaguchi, *Structural study and proton transport of bulk nanograined Y-doped BaZrO₃ oxide protonics materials*. Solid State Ionics, 2008. **179**(7-8): p. 236-242.
49. Iguchi, F., T. Yamada, N. Sata, T. Tsurui, and H. Yugami, *The influence of grain structures on the electrical conductivity of a BaZr_{0.95}Y_{0.05}O₃ proton conductor*. Solid State Ionics, 2006. **177**(26-32): p. 2381-2384.
50. Yamazaki, Y., P. Babilo, and S.M. Haile, *Defect Chemistry of Yttrium-Doped Barium Zirconate: A Thermodynamic Analysis of Water Uptake*. Chemistry of Materials, 2008. **20**(20): p. 6352-6357.
51. Kjølseth, C., Wang, L., Haugsrud, R., Norby, T., Under publisering i Solid State Ionics

52. Park, H.J., C. Kwak, K.H. Lee, S.M. Lee, and E.S. Lee, *Interfacial protonic conduction in ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2009. **29**(12): p. 2429-2437.
53. Groß, B., C. Beck, F. Meyer, T. Krajewski, R. Hempelmann, and H. Altgeld, *BaZr_{0.85}Me_{0.15}O_{2.925} (Me=Y, In and Ga): crystal growth, high-resolution transmission electron microscopy, high-temperature X-ray diffraction and neutron scattering experiments*. Solid State Ionics, 2001. **145**(1-4): p. 325-331.
54. Furøy, K.A., R. Haugrud, M. Hänsel, A. Magrasó, and T. Norby, *Role of protons in the electrical conductivity of acceptor-doped BaPrO₃, BaTbO₃, and BaThO₃*. Solid State Ionics, 2007. **178**(7-10): p. 461-467.
55. Magrasó, A., X. Solans, J.T.S. Irvine, and M. Segarra, *Preparation of stabilized Gd-doped BaPrO₃ materials by Zr substitution*. Ceramics International, 2009. **35**(5): p. 1819-1827.
56. Kjølseth, C., *Thermodynamics and transport of protons in functional oxides*, Doktorgradsavhandling ved Kjemisk Institutt, Universitetet i Oslo, 2009.
57. Duval, S., *Y-Substituted Barium Zirconate, a Proton Conducting Electrolyte for Applications at Intermediate Temperatures*, Doktorgradsavhandling ved Fakultät für Chemie, Technische Universität München, 2008.
58. Li, L., Wu, J. R., Knight, M., Haile, S. M., *Mixed proton and electron transport in doped BaPrO_{3-d}*. Electrochemical Society Proceedings, 2001. **28**.
59. Fukui, T., S. Ohara, and S. Kawatsu, *Conductivity of BaPrO₃ based perovskite oxides*. Journal of Power Sources, 1998. **71**(1-2): p. 164-168.
60. Gorelov, V.P., B.L. Kuzin, V.B. Balakireva, N.V. Sharova, G.K. Vdovin, S.M. Beresnev, Y.N. Kleshchev, and V.P. Brusentsov, *Electroconductivity, Nature of Conduction, Thermodynamic Stability of the BaPr_{1-x}Y_xO_{3-α} Ceramics*. Russian Journal of Electrochemistry, 2001. **37**(5): p. 505-511.
61. Magrasó, A., Haugrud, R., Segarra, M., Norby, T., *Defects and transport in Gd-doped BaPrO₃*. Journal of Electroceramics, 2009. **23**: p. 80-88.
62. Mimuro, S., S. Shibako, Y. Oyama, K. Kobayashi, T. Higuchi, S. Shin, and S. Yamaguchi, *Proton incorporation and defect chemistry of Yb-doped BaPrO₃*. Solid State Ionics, 2007. **178**(7-10): p. 641-647.
63. Magrasó, A., F. Espiell, M. Segarra, and J.T.S. Irvine, *Chemical and electrical properties of BaPr_{0.7}Gd_{0.3}O_{3-δ}*. Journal of Power Sources, 2007. **169**(1): p. 53-58.
64. Magrasó, A., A. Calleja, X.G. Capdevila, and F. Espiell, *Synthesis of Gd-doped BaPrO₃ nanopowders*. Solid State Ionics, 2004. **166**(3-4): p. 359-364.
65. Schubert, U., Hüsing, N., *Synthesis of Inorganic Materials*. 2 ed. 2005: Wiley-VCH.
66. *Phase Equilibria Diagrams*, Volume XI, American Ceramic Society, 1995 (Figure 9214).
67. <http://www.norecs.com/index.php?page=141>. [cited 2010 Januar].
68. Norby, T., *Dataprogram GASMIX*.
69. Norby, T. and P. Kofstad, *Electrical Conductivity and Defect Structure of Y₂O₃ as a Function of Water Vapor Pressure*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(12): p. 786-792.

70. Hancke, R., *Defekter og Transport av $Ba_3La(PO_4)_3$* , Masteroppgave, Universitetet i Oslo, 2009.
71. *ProboStat™ Manual*. .
72. Boukamp, B.A., *Equivalent Circuit for Windows 2003*, University of Twente.
73. Tyholdt, F., *Elektrisk ledningsevne og defektstruktur i Sr-substituert $LaPO_4$* , Hovedfagsoppgave, Universitetet i Oslo, 1999.
74. Magrez, A. and T. Schober, *Preparation, sintering, and water incorporation of proton conducting $Ba_{0.99}Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$: comparison between three different synthesis techniques*. Solid State Ionics, 2004. **175**(1-4): p. 585-588.
75. AISN Software Inc. TableCurve 2D for Windows, v4.06.
76. Peacock, P.W., Robertson, J., *Band offsets and Schottky barrier heights of high dielectric constant oxides*. Journal of Applied Physics, 2002. **92**(8).
77. Besley, L. and G.A. Bottomley, *Vapour pressure of normal and heavy water from 273.15 to 298.15 K*. The Journal of Chemical Thermodynamics, 1973. **5**(3): p. 397-410.
78. Noonan, E.C., *Solubility of Salts in Deuterium Oxide*¹. Journal of the American Chemical Society, 1948. **70**(9): p. 2915-2918.

Appendiks 1

Dette vedlegget inneholder utledningen av Brouwerdiagrammene vist i Figur 2.1a og b.

Defektkonsentrasjon som funksjon av p_{O_2} i $BaPr_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$

For å utlede defektkonsentrasjonenes trykkavhengigheter tas det utgangspunkt i likevektskonstanten for dannelsesreaksjonen til hver enkelt defekt. For reaksjonene beskrevet i henholdsvis likning (2.2), (2.12) og (2.9) er likevektskonstantene gitt ved:

$$K_{v\ddot{O}} = [v\ddot{O}] n^2 p_{O_2}^{1/2} \quad (A.1)$$

$$K_{v_M^{///}} = [v_M^{///}]^2 p_{O_2}^{-\frac{3}{2}} \quad (A.2)$$

$$K_{hydr} = \frac{[OH\dot{O}]^2}{[v\ddot{O}]p_{H_2O}} \quad (A.3)$$

I tillegg kan de elektroniske defektene relateres gjennom likningen for intrinsisk ionisering:

$$0 = e' + h\cdot \quad (A.4)$$

der den tilhørende likevektskonstanten er gitt ved:

$$K_i = np \quad (A.5)$$

Ved lave oksygenpartialtrykk, som utgjør det første området i Brouwerdiagrammet, vil reaksjonen for dannelse av oksygenvakanser (se likning (2.2)) drives mot produksiden, og oksygenvakanser og elektroner dominerer følgelig defektsituasjonen. Elektronøytraliteten reduseres dermed til

$$2[v\ddot{O}] = e' \quad (A.6)$$

Ved å sette den forenklete elektronøytraliteten inn i likevektsuttrykket for dannelse av oksygenvakanser (likning (A.1)), fås følgende uttrykk for konsentrasjonen av de dominerende defektene:

$$n = 2[v_{\dot{O}}] = (2K_{v_{\dot{O}}})^{1/3} p_{O_2}^{-1/6} \quad (A.7)$$

Konsentrasjonen av minoritetsdefektene, $OH_{\dot{O}}$ og p , finnes ved å sette uttrykket for oksygenvakanser og elektroner inn i henholdsvis likning (A.3) og (A.5):

$$[OH_{\dot{O}}] = \left(\frac{1}{4}K_{v_{\dot{O}}}\right)^{1/6} K_{hydr}^{1/2} p_{O_2}^{-1/12} p_{H_2O}^{1/2} \quad (A.8)$$

$$p = K_i(2K_{v_{\dot{O}}})^{-1/3} p_{O_2}^{1/6} \quad (A.9)$$

Ved svært lave p_{O_2} antas konsentrasjonen av metallvakanser å være så liten at den ikke tas i betraktning i dette området.

Ettersom konsentrasjonen av elektroner synker med økende oksygenpartialtrykk, vil den etter hvert nå konsentrasjonen av akseptordopanten, og materialet går over i et ekstrinsisk område der konsentrasjonen av den dominerende defekten bestemmes av dopantnivået. Ved middels høye p_{O_2} kan det antas at oksygenvakanser er den dominerende kompenserende defekten, og den forenklede elektronøytraliteten blir følgende:

$$2[v_{\dot{O}}] = [Y_{Zr}'] = konstant \quad (A.10)$$

Konsentrasjonen av de ioniske defektene vil dermed være uavhengig av p_{O_2} , mens de elektroniske defektene, ved samme framgangsmåte som over, får følgende avhengigheter:

$$n = (2K_{v_{\dot{O}}})^{1/2} [Y_{Zr}']^{-1/2} p_{O_2}^{-1/4} \quad (A.11)$$

$$p = K_i(2K_{v_{\dot{O}}})^{-1/2} [Y_{Zr}']^{1/2} p_{O_2}^{1/4} \quad (A.12)$$

Ved høyere oksygenpartialtrykk vil likning (2.2) være forskjøvet mot reaktantsiden. Kombinert med likningen for intrinsisk ionisering kan det da ses at elektronhull blir den dominerende positive defekten, og den forenklede elektronøytraliteten for dette området blir følgende:

$$p = [Y_{Zr}'] \quad (A.13)$$

De elektroniske defektene er i dette området uavhengig av p_{O_2} , og oksygenavhengigheten til oksygen- og metallvakanser er dermed gitt ved:

$$[v_{\ddot{O}}] = K_{v_{\ddot{O}}} K_i^{-2} [Y_{Zr}^{\prime}]^2 p_{O_2}^{-1/2} \quad (A.14)$$

$$[v_M^{///}] = K_{v_M^{///}} p^{-3} p_{O_2}^{3/4} \quad (A.15)$$

Protonenes p_{O_2} -avhengighet kan så finnes ved å sette uttrykket for oksygenvakanser inn i likning (A.3):

$$[OH_O] = K_{v_{\ddot{O}}}^{1/2} K_i^{-1} [Y_{Zr}^{\prime}] p_{O_2}^{-1/4} p_{H_2O}^{1/2} \quad (A.16)$$

Ved enda høyere oksygenpartialtrykk vil elektronhull og metallvakanser være de dominerende defektene og elektronøytraliteten reduseres til $p = 3[v_M^{///}]$. Dette uttrykket settes som tidligere inn i likevektsuttrykket for dannelsen av metallvakanser for å finne oksygenavhengigheten til de dominerende defektene:

$$p = 3[v_M^{///}] = (9 K_{v_M^{///}})^{1/8} p_{O_2}^{3/16} \quad (A.17)$$

Konsentrasjonen av elektroner kan nå finnes ved å sette uttrykket for elektronhull inn i likning (A.17). Dette benyttes så i kombinasjon med likning (A.1) for å beregne konsentrasjonen av oksygenvakanser, som så igjen kan kombineres med hydratiseringslikevekten (likning (A.3)) for å finne protonenes oksygenavhengighet:

$$n = K_i (9 K_{v_M^{///}})^{-1/8} p_{O_2}^{-3/16} \quad (A.18)$$

$$[v_{\ddot{O}}] = K_{v_{\ddot{O}}} K_i^{-2} (9 K_{v_M^{///}})^{1/4} p_{O_2}^{-1/8} \quad (A.19)$$

$$[OH_O] = (K_{v_{\ddot{O}}} K_{hydr})^{1/2} K_i^{-1} (9 K_{v_M^{///}})^{1/8} p_{H_2O}^{1/2} p_{O_2}^{-1/16} \quad (A.20)$$

Defektkonsentrasjon som funksjon av p_{H_2O} i $BaPr_{0.2}Zr_{0.7}Y_{0.1}O_{3-\delta}$

Ved lave p_{O_2} , der det kan antas at $2[v_{\ddot{O}}] \gg p$, vil akseptordopanten kompenseres av oksygenvakanser i tørre atmosfærer, og den forenklete elektronøytraliteten blir følgende:

$$2[v_{\dot{O}}] = [Y_{Zr}^{\prime}] = \textit{konstant} \quad (\text{A.21})$$

Innsatt i likning (A.3) gir dette vandampavhengigheten for protoner i dette området:

$$[OH_{\dot{O}}] = \left(\frac{1}{2} K_{hydr}\right)^{1/2} [Y_{Zr}^{\prime}]^{1/2} p_{H_2O}^{1/2} \quad (\text{A.22})$$

Konsentrasjonen av elektroniske defekter vil i dette område være uavhengig av p_{H_2O} .

Ved økende p_{H_2O} vil konsentrasjonen av protondefekter øke og ved høye p_{H_2O} kan det antas at den forenklede elektronøytraliteten blir:

$$[OH_{\dot{O}}] = [Y_{Zr}^{\prime}] = \textit{konstant} \quad (\text{A.23})$$

Konsentrasjonen av minoritetsdefektene i dette området, $[v_{\dot{O}}]$, n og p , finnes ved innsetting i likning (A.3), (A.1) og (A.5):

$$[v_{\dot{O}}] = K_{hydr}^{-1} [Y_{Zr}^{\prime}]^2 p_{H_2O}^{-1} \quad (\text{A.24})$$

$$n = (K_{v_{\dot{O}}} K_{hydr})^{1/2} [Y_{Zr}^{\prime}]^{-1} p_{O_2}^{-1/4} p_{H_2O}^{1/2} \quad (\text{A.25})$$

$$p = K_i (K_{v_{\dot{O}}} K_{hydr})^{-1/2} [Y_{Zr}^{\prime}] p_{O_2}^{1/4} p_{H_2O}^{-1/2} \quad (\text{A.26})$$

Appendiks 2

Dette vedlegget inneholder linkningene benyttet under tilpasningen av prøvens totalledningsevne.

Spesifikk ledningsevne for en ladningsbærer i er gitt ved uttrykket:

$$\sigma_i = z_i e c_i u_i \quad (\text{A.27})$$

der konsentrasjonen, c , er gitt i antall ladningsbærere per kubikkcentimeter. Ved beregning av defektkonsentrasjoner er imidlertid konsentrasjonen av ladningsbærerne ofte gitt i molfraksjoner. Uttrykket for spesifikk ledningsevne er i dette tilfellet gitt ved:

$$\sigma_i = z_i c_i u_i F \rho_m \quad (\text{A.28})$$

der F er faradaykonstanten og ρ_m er den molare tettheten til $\text{BaPr}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Konsentrasjonen av ladningsbærere finnes, som beskrevet i appendiks 1, ved hjelp av forenklete elektronøytraliteter og likevektsuttrykk. Videre kan mobiliteten til ladningsbærere, som antas å transporteres via en aktivert hoppemekanisme, uttrykkes ved:

$$u = u_0 \frac{1}{T} \exp\left(\frac{-\Delta H_{\text{mob}}}{RT}\right) \quad (\text{A.29})$$

der u_0 er den preekspontielle faktoren og ΔH_{mob} er mobilitetsentalpien.

Ved tilpasning av totalledningsevnenes temperaturavhengighet i fuktig argon, ble elektronhull antatt å være minoritetsdefekter, slik at elektronøytraliteten kunne forenkles til:

$$[OH_O] + 2[v_O^{\bullet}] = [Y_{Zr}'] \quad (\text{A.30})$$

Konsentrasjonen av protoner og oksygenvakanser kan videre relateres til hverandre gjennom likevektsuttrykket for hydratisering. En kombinasjon av likning (A.3) og (A.30), gir følgende konsentrasjonsuttrykk for protoner:

$$[OH_O] = \frac{1}{4} K_{\text{hydr}} [O_O^x] p_{\text{H}_2\text{O}} \left(-1 \pm \sqrt{1 + \frac{8 \cdot [Y_{Zr}']}{K_{\text{hydr}} [O_O^x] p_{\text{H}_2\text{O}}}} \right) \quad (\text{A.31})$$

En omskriving av likning (A.30) gir konsentrasjonen av oksygenvakanser:

$$[v_O^{\bullet}] = \frac{[Y_{Zr}'] - [OH_O]}{2} \quad (\text{A.32})$$

Kun protoner og oksygenvakanser ble antatt å bidra til ledningsevnen i fuktig argon. Totalledningsevnen ble derfor tilpasset uttrykket:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{OH\dot{O}} + \sigma_{v\ddot{O}} \quad (A.33)$$

I tørr oksygen, ble oksygenvakanser og hull antatt å være dominerende positive defekter:

$$2[v\ddot{O}] + p = [Y_{Zr}^{\prime}] \quad (A.34)$$

Kombinert med likevektskonstanten for dannelse av oksygenvakanser gitt ved:

$$K_{v\ddot{O}} = \frac{[v\ddot{O}] p_{O_2}^{1/2}}{p^2 [O_O^x]} \quad (A.35)$$

fås følgende uttrykk for konsentrasjonen av hull:

$$p = \frac{1 \pm \sqrt{1 + 8 K_{v\ddot{O}} [O_O^x] p_{O_2}^{-1/2} [Y_{Zr}^{\prime}]}}{4 K_{v\ddot{O}} [O_O^x] p_{O_2}^{-1/2}} \quad (A.36)$$

Konsentrasjonen av oksygenvakanser kan finnes ved å skrive om likning (A.34):

$$[v\ddot{O}] = \frac{[Y_{Zr}^{\prime}] - p}{2} \quad (A.37)$$

Ved tilpasning av totalledningsevnen i fuktig oksygen ble hull antatt å være minoritetsdefekter, og den forenklede elektronøytraliteten gitt i likning (A.30) ble benyttet. Hullene ble imidlertid antatt å bidra til ledningsevnen. Totalledningsevnen ble derfor tilpasset følgende uttrykk:

$$\sigma_{tot} = \sigma_{OH\dot{O}} + \sigma_{v\ddot{O}} + \sigma_h \quad (A.38)$$

En omskriving av likning (A.35) gir konsentrasjonen av elektronhull:

$$p = [v\ddot{O}]^{1/2} p_{O_2}^{1/4} (K_{v\ddot{O}} [O_O^x])^{-1/2} \quad (A.39)$$